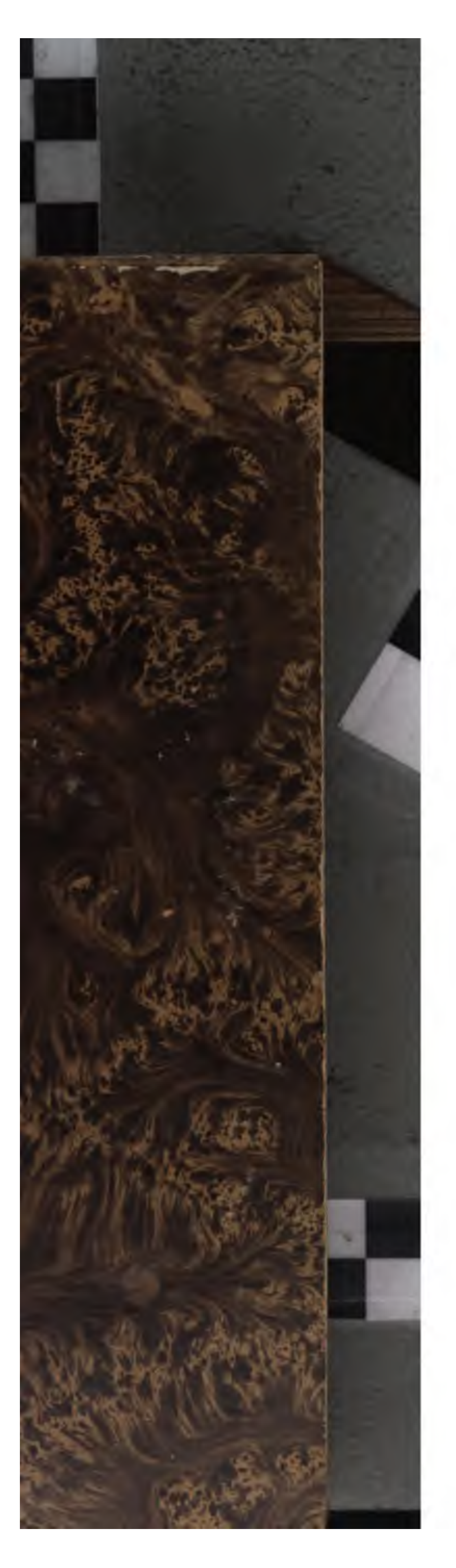
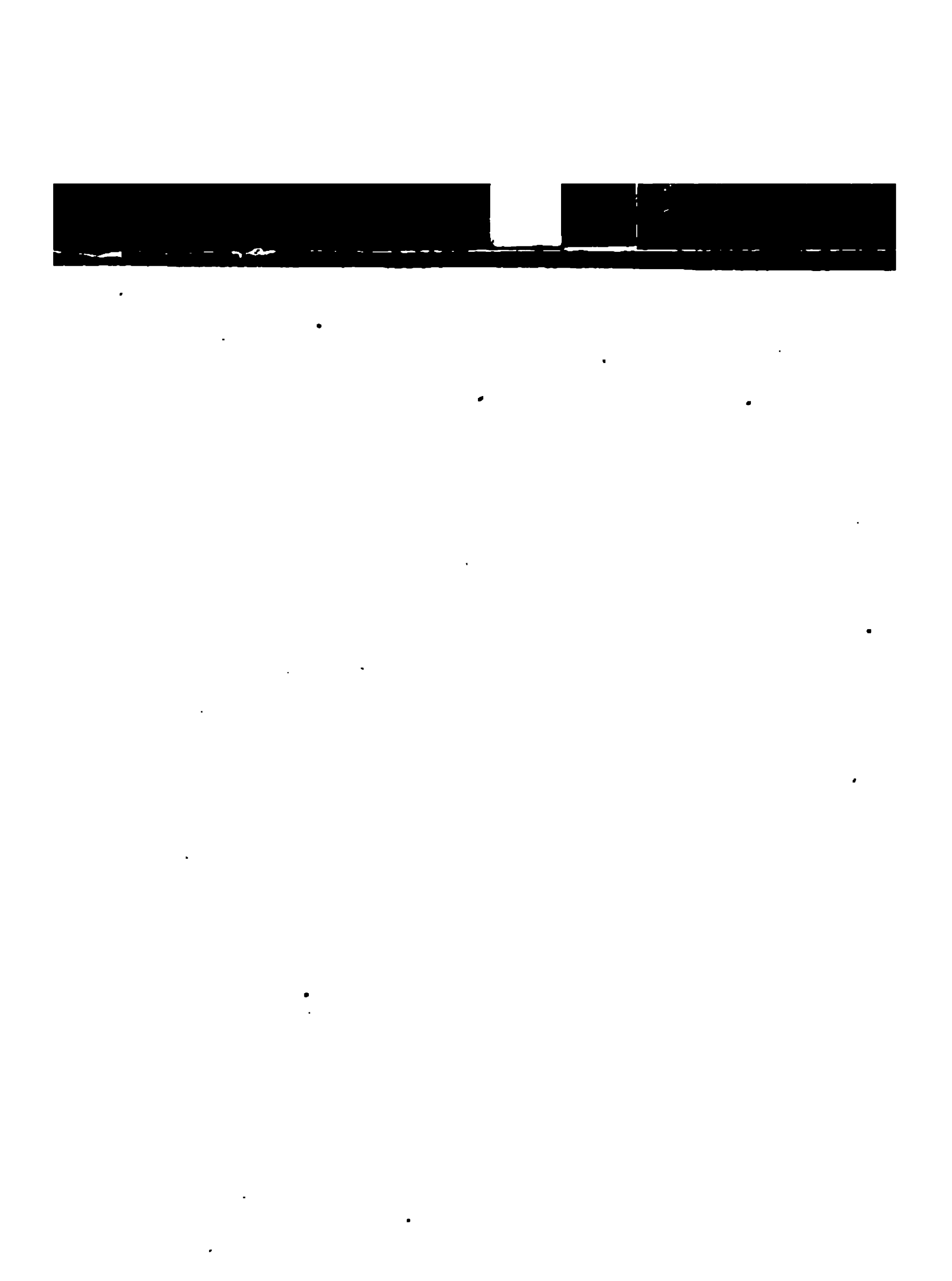












# ANNALEN

DER

# PHYSIK UND CHEMIE.

---

BAND CV.

# ANNALEN
DER
# PHYSIK
UND
# CHEMIE.

VIERTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

FÜNFZEHNTER BAND.

NEBST VIER KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1858.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



# ANNALEN

DER

# PHYSIK

UND

# CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERT UND FÜNFTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND EIN UND ACHTZIGSTER.

NEBST VIER KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1858.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



# Inhalt

## des Bandes CV der Annalen der Physik und Chemie.

### Erstes Stück.

## Zweites Stück.

(*Geschlossen am* 24. *November* 1858.)

## Drittes Stück.

(*Geschlossen am* 16. *December* 1858.)

## Viertes Stück.

(*Geschlossen am* 30. *December* 1858.)

## Nachweis zu den Kupfertafeln.

1858. ANNALEN №. 9.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CV.

## I. *Ueber die Capillaritätsconstanten des Quecksilbers; von G. Quincke.*

1.

Die Capillaritätserscheinungen haben schon seit den Zeiten Leonardo da Vinci's[1]) die Physiker beschäftigt, und das Interesse für dieselben wurde besonders rege, als Thomas Young und Laplace fast zu gleicher Zeit allgemeine Theorien für dieselben aufstellten. Seitdem ist der Gegenstand vielfach mit der Rechnung und dem Experiment verfolgt worden, so dafs die Litteratur, wie der Anhang zeigt, so reich, wie in wenigen Kapiteln der Physik ist.

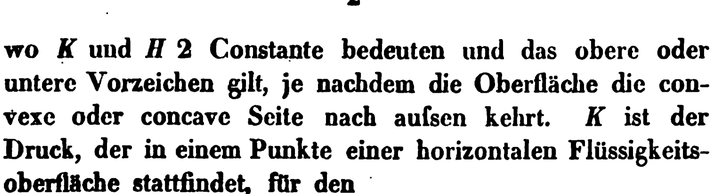
Von welchen Grundlagen die theoretischen Betrachtungen auch ausgehen mögen, immer kommen sie seit dem Erscheinen der Young'schen Abhandlungen darauf zurück, dafs die Flüssigkeitsoberfläche zur Erklärung der Capillaritätserscheinungen ausreicht. Unter der Voraussetzung, dafs der Gleichgewichtszustand eingetreten ist, führen sie auf die schon von Thomas Young[2]) im wesentlichen aufgestellten Haupttheoreme, die ich hier kurz anführen will.

Wenn $\varrho$ und $\varrho_1$ den gröfsten und kleinsten Krümmungsradius eines Punktes $P$ der freien Oberfläche einer Flüssigkeit bezeichnen, so ist der Druck $p$ in diesem Punkte $P$ der Oberfläche

$$p = K \pm \frac{H}{2}\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho_1}\right) \qquad 1)$$

1) *Vide Libri, histoire des sciences mathém. en Italie. t. III, p.* 54.

2) *Young. an Essay on the cohesion of fluids, read Dec.* 20. 1804. *Philos. transact.* 1805, *p.* 65 *sqq. Lectures on natural philosophy II, p.* 649 *sqq. London* 1807.





wo $K$ und $H$ 2 Constante bedeuten und das obere oder untere Vorzeichen gilt, je nachdem die Oberfläche die convexe oder concave Seite nach aufsen kehrt. $K$ ist der Druck, der in einem Punkte einer horizontalen Flüssigkeitsoberfläche stattfindet, für den

$$\varrho = \varrho_1 = \infty$$

ist. Die Constante $H$ hängt von der Anziehung der Flüssigkeitstheile auf sich selbst, d. h. von der Natur der Flüssigkeit allein ab.

Wenn ferner $\theta$ den Winkel bezeichnet, unter welchem die freie Oberfläche einer Flüssigkeit die Oberfläche eines festen Körpers schneidet, so ist

$$\theta = \text{Const.} \qquad 2)$$

für dieselbe Flüssigkeit und denselben festen Körper, und unabhängig von der Gestalt der Oberfläche der Flüssigkeit und des festen Körpers. Es wird also z. B. das letzte Element eines auf einer horizontalen Unterlage ruhenden Quecksilbertropfens denselben Winkel mit der Unterlage bilden, wie das letzte Element der Kuppe einer Quecksilbersäule mit der Wand einer Röhre von demselben Glase.

Die Gleichungen 1) und 2), welche die erwähnten Haupttheoreme ausdrücken, beziehen sich also auf die Wirkung der Theilchen einer Flüssigkeit untereinander, und auf die Wirkung der Theilchen eines festen Körpers auf die der Flüssigkeit. Benetzt die Flüssigkeit den festen Körper, so ist der Winkel $\theta = 0$ und die Erscheinungen sind gerade so, als ob die feste Wand von den Theilchen der Flüssigkeit selbst gebildet würde.

Thomas Young wurde auf diese Sätze durch einfache geometrische Betrachtungen geführt, indem er annahm, dafs die Spannung in der freien Flüssigkeitsoberfläche constant sey. Laplace[1]) hat dann später mit dem Calcül dieselben abgeleitet, indem er annahm, dafs die Capillaritätserscheinungen von Kräften abhingen, die blofs in unendlich kleiner Entfernung einen endlichen Werth hätten und pro-

1) *Laplace, Sur l'action capillaire. Supplément au X. livre du traité de mécanique céléste. Paris éd.* 1845. *IV, p.* 389 *sqq.*

portional den Massen der aufeinander wirkenden Molecüle wären. Ist $r$ die Entfernung zweier solcher Massenmolecüle $m$ und $m'$ und drückt $fr$ das Gesetz der Anziehung derselben auf einander aus, so ist die Kraft mit der sich dieselben in der Richtung von $r$ anziehen

$$= mm' fr$$

und in Folge der Voraussetzung kann man bei den Integrationen dieses Ausdrucks noch $dr$ statt 0 und einer endlichen Grenze 0 und $\infty$ einführen. Unter dieser Voraussetzung allein, oder physikalisch ausgesprochen unter der Annahme, dafs nur die Theilchen der Flüssigkeit und des festen Körpers in unmittelbarer Nähe der freien Flüssigkeitsoberfläche von Einflufs auf die Capillaritätserscheinungen sind, leitet Laplace die Gleichung 1) ab, wobei er keine Annahme über das Verhalten der Dichtigkeit in der Nähe der freien Oberfläche macht.

Später hat Poisson[1]) durch eine tiefer auf diesen Umstand eingehende mathematische Betrachtung nachgewiesen, dafs man eine Aenderung der Dichtigkeit in der Nähe der freien Flüssigkeitsoberfläche annehmen mufs, dafs dann an Stelle jener von Laplace angewandten Integrationen Summationen treten, die auch auf die Gleichung 1) führen, nur dafs dann die Constanten $K$ und $H$ in anderer Weise von der Molecularwirkung der Molecüle abhängen.

Um die Gleichung 2) nachzuweisen, combinirt Laplace die erste Methode, mit welcher er die Gleichung 1) nachgewiesen hat, mit einer anderen Methode, wo er die Wirkung von Fäden der Flüssigkeit und einer festen Röhrenwand betrachtet. Einen strengen Beweis für die Gleichung 2) hat erst Gaufs[2]) geliefert, der vor dem Erscheinen der Poisson'schen Arbeit von dem Princip der virtuellen Geschwindigkeit ausgehend und wie Laplace, unter Annahme von Molecular-Attractionen, die nur in unmerklich kleiner Entfernung wirksam sind, durch Variationsrechnung die

1) *Poisson, nouvelle théorie de l'action capillaire. Paris* 1831.

2) *Gaufs, principia generalia theoriae figurae fluidorum in statu aequilibrii. Commentat. societ. reg. Gotting. VII,* 1932, *p.* 43 *sq.*

Aufgabe löst, und so direct auf die Gleichungen 1) und 2) geführt wird.

2.

Die Anwendung dieser Theoreme auf das Experiment und die Uebereinstimmung der Erscheinungen mit der Theorie beschränkt sich im Allgemeinen auf die Fälle, die schon Laplace in seiner *mécanique céléste* anführt. Besonders sind es die benetzenden Flüssigkeiten, bei denen die Gleichung 1) zur Erklärung der Erscheinungen ausreicht und die Beobachtungen von Steighöhen in Röhren gewesen, an denen man die Richtigkeit der Gleichung 1) nachgewiesen hat, und die Beobachtungen von Gay-Lussac[1]) z. B. schliefsen sich sehr gut der Theorie an. Ich bemerke hierbei, dafs die Constante $K$ jener Gleichung 1) sich nicht experimentell bestimmen läfst, sondern nur die Constante $H$ in die Versuche eingeht. Andere Beobachtungen haben aber durchaus keine Uebereinstimmung mit der Theorie ergeben; die Werthe für die Steighöhe von Wasser in einer Röhre von 0",01 Durchmesser variiren nach Brewster[2]) bei verschiedenen Beobachtern, deren Namen wohl Vertrauen verdienen, von 2",1 bis 5",3.

In neuerer Zeit hat man daher diese Versuche wieder aufgenommen, und besonders hat Hagen[3]) in seiner Abhandlung »Ueber die Oberfläche der Flüssigkeiten« die Uebereinstimmung der Gleichung 1) mit dem Experiment für Wasser durch zahlreiche und genaue Versuche nachgewiesen, indem er das Ansteigen in Röhren, an Planplatten und zwischen parallelen Platten von verschiedenen Substanzen gemessen hat. Er fand dabei, dafs die Steighöhe unabhängig von der Substanz der Platten ist, wie es die Theorie fordert, aber auch, dafs bei frischer Wasser-

1) *Vide Laplace, méc. cél, IV, p.* 522 und *Poisson, nouv. théor. pag.* 112.

2) *Vide Edinburgh Encyclopaedia, vol V,* 1830. *Capillary attraction.* Daraus abgedruckt in *Report of the British Association* 1834, *pag.* 279.

3) Hagen, Ueber die Oberfläche der Flüssigkeiten. Abhandlungen der Berliner Academie 1845 und 1846.

oberfläche die Constante $H$ einen gröſseren Werth hat, als bei Wasser, das einige Zeit gestanden hat. Diese Beobachtung ist später von Anderen bestätigt worden; wie denn schon Frankenheim[1]) eine Abnahme der Constante $H$ bei Salzlösungen, Säuren und Alkalien, selbst bei Wasser, bemerkt hat, der jedoch bei Wasser den Grund in der Unreinigkeit der angewandten Röhren sucht.

In den letzten Jahren sind, besonders wohl angeregt durch den von der Pariser Academie ausgesetzten Preis, zahlreiche Arbeiten über diesen Gegenstand publicirt worden, die aber auch sich meist auf die Richtigkeit der Gleichung 1) bei benetzenden Flüssigkeiten beziehen.

Das zweite Haupttheorem dagegen, welches nur bei einer nicht benetzenden Flüssigkeit, bei dem Quecksilber, nachgewiesen werden kann, ist bei weitem weniger der Gegenstand von Versuchen gewesen, was mit in der groſsen Schwierigkeit liegen mag, die vielen Fehlerquellen bei dem Experiment zu vermeiden. Ich habe daher schon vor zwei Jahren eine Arbeit begonnen, um den Winkel $\theta$ für Quecksilber zu bestimmen, und ein groſser Theil derselben war vollendet, als mich Privatverhältnisse nöthigten, dieselbe ein ganzes Jahr zu unterbrechen. Unterdessen hat Desains[2]) in seiner groſsen Arbeit über Capillarität ähnliche Messungen publicirt, da aber die von mir angewandten Methoden von den früheren abweichen, so hoffe ich, daſs sie doch zur Aufklärung dieses schwierigen Capitels beitragen werden.

Die mir bekannten Angaben über den Winkel $\theta$, unter welchem eine Quecksilberoberfläche eine Glaswand schneidet, rühren von Thomas Young, Laplace und Poisson, die ihn nach Gay-Lussac's Beobachtungen berechnen, von Bravais und Desains her.

Thomas Young,[3]) der den Winkel zu nahe 40° angiebt, hat ihn bei Röhren, besonders bei Barometern, unter

1) Frankenheim, Lehre von der Cohäsion. Breslau 1835, p. 69.

2) *Desains, recherches sur les phénomènes capillaires. Ann. de chim. et de phys. t. LI*, 1857. *p.* 385 *sqq.*

3) *Young, lectures of natural philosophy tom. II*, *p.* 666.

verschiedenen Verhältnissen mit Hülfe von reflectirtem Licht gemessen, ohne die Methode näher anzugeben. Laplace [1]) zeigt die Uebereinstimmung der theoretisch von ihm abgeleiteten Formeln mit den Gay-Lussac'schen Messungen der Dicken grofser Quecksilbertropfen und der Depression des Quecksilbers an der verticalen Wand eines weiten Glasgefäfses, wenn man $\theta = 42^\circ 12'$ oder $= 48$ Centesimalgraden setzt.

Gay-Lussac hat nach Poisson [2]) gefunden, dafs der Winkel zwischen der inneren Oberfläche eines Quecksilbertropfens und seinem Bilde in der Glasplatte, die ihn trägt, ein rechter ist, woraus dann $\theta = 45^\circ$ folgt. An einer anderen Stelle berechnet Poisson den Werth des Winkels $\theta = 45^\circ\ 30'$ bei $12^\circ,5$ C. Er combinirt dabei Gay-Lussac's Messungen von Quecksilberdepressionen in benetzten Röhren mit der Dicke von grofsen Quecksilbertropfen auf einer horizontalen Glasplatte, und nimmt an, dafs der Winkel $\theta$ in beiden Fällen derselbe ist. [3]) Aufserdem reducirt er noch die bei verschiedenen Temperaturen gemachten Beobachtungen auf eine Temperatur, indem er annimmt, die Steighöhe der Flüssigkeit in einer Röhre nehme proportional der Dichtigkeit der Flüssigkeit zu. Abgesehen davon, dafs letzteres wahrscheinlich nicht richtig ist, so ist der Winkel, den Quecksilber mit einer von Wasser benetzten Röhrenwand bildet, durchaus nicht derselbe, wie mit einer gewöhnlichen Glasplatte, sondern er variirt, wie man sich leicht überzeugen kann, ganz bedeutend, wird bei gehöriger Benetzung sogar $0^\circ$, der Winkel von Quecksilber gegen Glas ändert sich freilich mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft, wie es scheint, und wird mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt kleiner, aber bei trockenen Glasplatten

1) *Laplace, méc. cel. t. IV, p.* 538.

2) *Poisson, nouv. théor. p.* 220.

3) *Poisson, nouv. théor. p.* 219: *la constante relative au contact du mercure avec le verre ou plutôt avec la couche d'eau, qui est toujours (?!) adhérente à la surface du verre.*

ist er nahe 45°. Diese Angabe, $\theta = 45° 30'$, verdient also kein Vertrauen.

Bravais [1]) hat den Winkel $\theta$ bei verschiedenen Barometern gemessen und findet verschiedene Werthe zwischen 30° 12' und 40° 40' bei verschiedenen Instrumenten, während die Genauigkeit 0°,89 beträgt. Das Mittel aus seinen Zahlen ist $\theta = 35° 58'$. In den einzelnen Instrumenten variirt der Winkel sehr wenig. Er wendet reflectirtes Licht an, um den Winkel zu messen, doch habe ich leider die Auseinandersetzung nicht verstehen können, wohl weil der Arbeit keine Zeichnung beigegeben ist.

In einer anderen Abhandlung [2]) leitet er aus Bohnenberger's [3]) Versuchen über Meniskenhöhe des Quecksilbers in Barometern den Werth $\theta = 56°$ ab, wobei er die Constante $H$ als bekannt annimmt.

Desains [4]) endlich hat die Beobachtungen von Danger [5]), welcher die Höhe des Meniskus in Glasröhren von verschiedenem Radius gemessen hat mit der Theorie verglichen. Er findet den Winkel $\theta = 37° 52'$ als den, der die Danger'schen Beobachtungen am besten wiedergiebt, und denselben constant für dasselbe Quecksilber und Glas. Desains selbst hat dann den Winkel bestimmt, indem er die Dicke $K$ von grofsen Quecksilbertropfen auf horizontaler Glasunterlage und die Depression $K'$ von Quecksilber an einem verticalen Planglas gemessen hat. Nach Poisson [6]) ist dann, wenn man mit $H$ die Constante des ersten Haupt-

1) *Bravais, nouvelle table des dépressions de mercure dans les tubes du baromètre. Ann. de chim. 3. sér. tom. V, p.* 492 *sqq.*

2) *Bravais et Martins, comparaisons barométriques faites à Bruxelles et dans le nord de l'Europe. Mém. de l'acad. roy. de Bruxelles tom. XIV, p.* 45.

3) Bohnenberger, Beobachtungen in Bezug auf die Capillarität beim Barometer. Diese Ann. XXVI, p. 458.

4) *Desains, Ann. de chim. LI, p.* 390.

5) *Danger, Ann. de chim. et de phys. sér. III. tom XXIV, p.* 501; und diese Ann. LXXVI, p. 297. Ueber die Höhe der Menisken, welche die Oberfläche des Quecksilbers in Glasgefäfsen darbietet.

6) *Poisson, nouv. théor. p.* 217 *éq. o* und *pag.* 224 *éq. r.*

theorems, mit $\varepsilon$ die Dichtigkeit des Quecksilbers, mit $g$ die beschleunigende Kraft der Schwere bezeichnet und endlich

$$\frac{H}{\varepsilon g} = a^2$$

setzt

$$\left.\begin{aligned} K^2 &= a^2 (1 + \cos\theta) \\ K'^2 &= a^2 (1 - \sin\theta) \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad 3)$$

Aus diesen beiden Gleichungen 3) läfst sich dann $\theta$ finden, wenn man annimmt, dafs $a^2$ und $\theta$ in beiden Fällen denselben Werth haben. Da die Tropfen nicht unendlich grofs sind, und nur in diesem Falle die Gleichungen 3) gelten, so berechnet Desains mit Hülfe der Poisson-schen Formeln eine Correction und findet dann schliefslich

$$\theta = 41^\circ\, 36',5.$$

Stellt man die verschiedenen Angaben zusammen, so sieht man eine grofse Verschiedenheit:

| | $\theta$ |
|---|---|
| Young | 40° |
| Laplace | 42° 12' |
| Gay-Lussac | 45° |
| Poisson | 45° 30' |
| Bravais | 35° 58' |
| Bohnenberger | 56° |
| Danger | 37° 52' |
| Desains | 41° 36',5 |

Abgesehen davon, dafs einige Beobachtungsmethoden nicht sehr genau sind, können die Verschiedenheiten des Quecksilbers und der Glasoberfläche eine solche Verschiedenheit des Winkels bedingen. So ist es eine bekannte Thatsache, dafs Quecksilber in frisch ausgekochten Barometern eine concave statt einer convexen Oberfläche zeigt, die erst nach längerer Zeit in eine Kuppe übergeht. Dulong[1]) hat den Grund davon in Spuren von Quecksilberoxyd gesucht, das durch das Kochen an der atmosphärischen Luft entsteht; durch längeres Stehen würde dann

1) *Dulong, vide Poisson nouv. théor. p.* 291 und diese Ann. XXVI, p. 455.

das Oxyd vom Quecksilber aufgelöst, und die Kuppe nähme die gewöhnliche Gestalt an. Da Poggendorff[1]) es sehr wahrscheinlich gemacht hat, daſs Quecksilber sich durch bloſses Stehen an der Luft oxydirt, so könnte durch diese Oxydation, die ja an der Oberfläche des Quecksilbers vor sich geht, der Winkel auch ohne Kochen schon sich ändern.

Die Constante $H$ oder $a^2$ scheint, den vorhandenen Messungen nach zu urtheilen, nicht so groſsen Schwankungen unterworfen zu seyn. Folgende Tabelle giebt den Werth von $a$ nach verschiedenen Beobachtungen für Quecksilber in Millimetern:

| | $a$ mm |
|---|---|
| Laplace | 2,55 |
| Poissoin | 2,554 |
| Hagen | 2,68 bis 2,62 |
| Bède | 2,66 |
| Danger | 2,59 |
| Desains | 2,62 bis 2,65 |

Von Laplace, Poisson, Danger und Desains sind die Werthe von $a$ nach den Methoden bestimmt, die oben für die Bestimmungen von $\theta$ angeführt sind. Aus den Beobachtungen von Quecksilberdepressionen in engen Röhren, die von Hagen und Bède[2]) angestellt sind, habe ich $a$ unter der Annahme, daſs $\theta = 45^0$ ist, berechnet. Hagen[3]) macht aber schon darauf aufmerksam, daſs auch bei Quecksilber wie bei Wasser eine Abnahme der Constante $a$ bemerkbar ist. Dasselbe haben später auch Bède und Desains gefunden, weshalb der erstere die Depression des Quecksilbers erst 24 Stunden nach dem Eingieſsen in Röh-

1) Poggendorff, über das Verhalten des Quecksilbers bei seiner electromagnetischen Rotation. Diese Ann. LXXVII, p. 1 sqq.

2) Bède, *Mémoire sur l'ascension de l'eau et de la dépression du mercure dans les tubes capillaires. Mém. de l'ac. roy. de Belgique (savants étrangers) tom. XXV.* 1851—1853.

3) Hagen, Oberfläche der *Flüssigkeiten*, 2te Abhandl. p. 15.

ren mifst, wo dann doch, wie schon **Poggendorff** gezeigt hat, das Quecksilber an seiner Oberfläche schwer beweglich geworden ist. Ich werde weiter unten hierauf zurückkommen.

3.

Es kam also darauf an, frei von den Fehlern, welche durch Verunreinigung des Quecksilbers und des Glases herbeigeführt werden konnten, den Winkel $\theta$ zu bestimmen. Ich habe deshalb von vornherein vorgezogen, den Winkel, welchen Quecksilber mit gläsernen Planplatten bildet, zu bestimmen, weil man diese Platten leichter reinigen kann als Röhren und zugleich die Fehler vermeidet, die durch Unebenheiten der Glaswand bei der Beobachtung entstehen. Aufserdem ist auch der störende Einflufs der Reibung, welche die Beweglichkeit des Quecksilbers hindert, geringer.

Ich habe zuerst den Winkel $\theta$ unabhängig von der Constante $H$ oder $a^2$ bestimmt und dazu eine einfache Interpolationsmethode gewählt. Da ein Quecksilbertropfen auf einer horizontalen Unterlage als eine Rotationsoberfläche angesehen werden kann, so braucht man nur die erzeugende Curve zu betrachten, oder einen verticalen Schnitt, der durch den höchsten Punkt eines solchen Tropfens gelegt ist. Die Linie, in der die Schnittebene die horizontale Unterlage schneidet, sei die $x$ Axe, die $y$ Axe darauf senkrecht, und der Anfangspunkt der Coordinaten sei der Schnittpunkt der freien Quecksilberoberfläche mit der $x$ Axe. Man kann dann in der Nähe des Anfangspunktes der Coordinaten die Curve durch die Gleichung

$$y = Ax + Bx^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 4)$$

wiedergeben, wo $A$ und $B$ Constante sind, die aus der Beobachtung von horizontalen und verticalen Coordinaten sich bestimmen lassen. Es ist dann

$$A = \left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=0} = tg\,\theta \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 5)$$

Da die $x$ Axe mit der Oberfläche des festen Körpers

zusammenfällt und $\theta$ also der Winkel ist, unter dem die Tangente an die Curve im Punkte $x = 0$ die $x$ Axe schneidet.

Es kam nun darauf an, wie die zu einem entsprechenden $x$ gehörigen $y$ gemessen werden sollten. Der einfachste Weg wäre gewesen, die Tropfen durch einen seitlich aufgestellten photographischen Apparat abzunehmen und dann an diesem Bilde die Coordinaten zu bestimmen. Der Anfangspunkt der Coordinaten markirt sich bei allen diesen Beobachtungen dadurch, dafs man zugleich das Spiegelbild des Tropfens in der horizontalen Unterlage sieht, und dafs man in der Nähe desselben auch am Spiegelbild die einem gewissen Werthe von $x$ entsprechenden $y$ messen kann. Die $x$ Axe wäre dann durch die Verbindungslinie der beiden Endpunkte, wo das Quecksilber die Glasplatte berührt, bestimmt gewesen, und man hätte an demselben Tropfen die Gestalt der rechten und linken Seite zu gleicher Zeit fixirt gehabt.

Da jedoch die Tropfen nur niedrig sind und niemals dicker als $4^{mm}$, so mufste entweder der photographische Apparat das Bild vergröfsert abnehmen, oder das Mefsinstrument mufste mit einem Mikroskop versehen seyn. Dann wurde aber, wie der Versuch zeigte, die Gränze, mit der sich der Tropfen gegen die Umgebung abzeichnete, undeutlich und erlaubte keine genaue Messung. Ich habe sowohl bei Daguerreotypplatten wie bei Photographien auf Collodium diesen Uebelstand gefunden.

Später habe ich, durch Hrn. Professor Magnus veranlafst, folgende Methode, leider ebenso vergeblich, versucht. Ein Heliostat warf Sonnenlicht auf eine Linse von kurzer Brennweite, die in dem Laden eines dunklen Zimmers angebracht war, so dafs man einen leuchtenden Punkt von grofser Lichtintensität hatte. Mit diesem wurde dann ein in gleicher Horizontalebene liegender Quecksilbertropfen beleuchtet und der Schatten auf eine entfernte verticale Wand projicirt. Hier zeigte sich nun ein Uebelstand, der überhaupt dazu beiträgt, Messungen an Quecksilberkuppen

ungenau zu machen. Die von der Quecksilberoberfläche an ihrer äufsersten Gränze reflectirten Lichtstrahlen interferiren mit den ein wenig vor oder hinter dieser Stelle reflectirten Strahlen, und so erscheint der ganze Schatten von prächtigen Fransen eingefafst, die jede Messung vereiteln, besonders an den Stellen, wo die Tropfenoberfläche das Glas berührt.

4.

Ich habe deswegen die Tropfen direct mit einem horizontalen Mikroskop von ziemlicher Objectweite betrachtet; das Mikroskop war an einem Kathetometer angebracht, dessen ich mich auch weiter unten zu anderen Zwecken bedient habe, und dessen Beschreibung daher gleich hier folgen mag. Die Fig. 11 und 13 Taf. I stellen das Kathetometer in $\frac{1}{4}$ natürlicher Gröfse dar.

Auf einem gufseisernen gehobelten Rahmen *A*, wie sie an einer gewöhnlichen Drehbank zum Verschieben des Support's angebracht sind, läfst sich ein gufseiserner, ebenfalls gehobelter Schlitten *B* mit sanfter Reibung verschieben. An diesem Schlitten befindet sich ein Mikroskop *C* mit Ocular-Mikrometer, welches über einer horizontalen Scale *S* verschoben wird und so die Verschiebung des Schlittens *B* bis auf $0^{mm},002$ angiebt. Auf dem Schlitten, der das eigentliche Kathetometer trägt, ist mit 3 Stell- und 3 Zugschrauben *D* und *D'* ein messingenes Gestell *E* befestigt, in dessen *Y*'s ein auf dem Support abgedrehter Cylinder *F* von Messing durch 2 Federn hereingedrückt wird. Der Cylinder *F* trägt an seiner Basis eine kleine Platte *H* von hartem Stahl und ruht mit dieser lose auf dem stählernen Kopf der Schraube *K*, durch die er sanft gehoben werden kann. Wenn die Schraube *K* herabgeschraubt wird, sinkt er durch sein eigenes Gewicht herunter; das Muttergewinde für *K* befindet sich in einer an dem Gestell *E* festgeschraubten Platte, die aufgeschnitten ist und mit einer Schraube zusammengezogen werden kann. Um eine Drehung des Cylinders *F* zu vermeiden, hat er parallel der Axe einen Schlitz, in den eine auf dem unteren *Y* festgeschraubte ver-

ticale Stahlplatte $M$ eingreift, die in Taf. I Fig. 14 und 15 in natürlicher Gröfse dargestellt ist. Diese Stahlplatte trägt auf der einen Seite eine kleine Stahlfeder $N$, welche immer die eine Seite des Cylinderschlitzes an die verticale Stahlplatte $M$ drückt. Auf dem verticalen Cylinder $F$ ist ein horizontales Messingstück $O$ mit 2 $Y$'s angebracht, in welche das Beobachtungs-Mikroskop $Q$ gelegt wird. Mit einer Wasserwaage, die in der Zeichnung fortgelassen ist, kann diefs horizontal gestellt werden.

Der verticale Messingcylinder $F$ trägt eine verticale auf Silber in $0^{mm},25$ getheilte Scale $R$, die vor dem Ocular-Mikrometer des Mikroskops $P$ vorbeigeschoben wird, wenn man den Cylinder $F$ hebt oder senkt. Das Mikroskop $P$ ist durch den messingenen Arm $T$ an dem Gestell $E$ befestigt.

Wenn der Rahmen $A$ durch seine 3 Stellschrauben mit Hülfe einer langen Libelle horizontal gestellt ist, kann man auf ihm den Schlitten $B$ und somit das ganze Kathetometer genau horizontal verschieben. Der Cylinder $F$ ist durch die 3 Stellschrauben $DDD$ vertical gestellt, und das Mikroskop $P$ giebt seine Verschiebung, oder die des Mikroskops $Q$ bis auf $0^{mm},001$ an. Die Beobachtung zeigte, dafs diese Genauigkeit wirklich erreicht wurde, wenn man das Fadenkreuz von $Q$ auf eine feste Spitze einstellte.

Die Ocular-Mikrometer haben dabei folgende Einrichtung, wie Taf. I Fig. 3 zeigt. Eine Scale mit verticalen Linien wird durch eine schräge Linie $AC$ und eine andere horizontale $CB$ geschnitten. Die Vergröfserung des Mikroskops ist so eingerichtet, dafs der Abstand zweier horizontalen Striche $DE$ und $D'E'$ der abzulesenden Scale, die parallel mit $BC$ laufen, im Ocular des Mikroskops den Raum $AB$ einnimmt. Man hat dann nur zu sehen, an welchem Punkte die schräge Linie $AC$ von dem Theilstriche $DE$ geschnitten wird, so kann man direct den Abstand des Punktes $A$ von $DC$ ablesen. Ist z. B. wie in der Zeichnung Taf. I Fig. 3 die Linie $AC$ durch die verticalen Striche in 25 Theile getheilt und ist der Abstand zweier Scalentheile

$DE$ und $D'E' = 0^{mm}.25$, so entspricht ein Theilstrich der Linie $AC$ $0^{mm},01$, und durch Schätzung kann man leicht $0^{mm},001$ bestimmen, Durch eine kleine Rechnung läfst sich natürlich auch jede andere Scale mit Hülfe eines solchen Mikrometers in Unterabtheilungen theilen und ich halte diese Art der Messung für genauer als mit Mikroskopen, wo das Fadenkreuz mit einer Schraube mefsbar verschoben werden kann. Abgesehen vom Kostenpunkte und der Schnelligkeit des Ablesens wird durch das Schrauben am Fadenkreuz das ganze Mikroskop sehr leicht verschoben und die Messungen werden ungenau, besonders wenn es sich um so kleine Gröfsen wie $0^{mm},001$ handelt. Man kann, wenn die Mikrometertheilung nicht genau seyn sollte, auch leicht die nothwendige Correction anbringen, so wie man, wenn das Mikrometer nur einen kleinen Raum in der Mitte des Gesichtsfeldes einnimmt, auch keinen Fehler durch die Randstrahlen zu befürchten hat, wenigstens nicht mehr als bei Mikroskopen mit verschiebbarem Fadenkreuz.

Bei der Methode, den Winkel $\theta$ durch die Interpolationsformel 5. zu bestimmen, habe ich das Kathetometer nur als Träger des Mikroskopes $Q$ benutzt, das etwa 60 Mal linear vergröfserte. In dem Ocular befand sich ein auf Glas getheiltes, rechtwinkliges Coordinatensystem, dessen Linien $0^{mm},1$ von einander abstanden, so dafs man durch die Vergröfserung des Oculars noch deutlich $0^{mm},01$ schätzen konnte. Durch Verschieben des Kathetometerschlittens konnte man controlliren, ob die eine Linienreihe des Mikrometers horizontal war. Zugleich erlaubte die horizontale und verticale Verschiebung des Mikroskops $Q$ die Ecke $E$ und $E'$ eines Quecksilbertropfens (Taf. I Fig. 1) mit dem Schnittpunkt zweier Coordinatenlinien zusammenfallen zu lassen, und es wurden die den Abscissen $x = 1\ 2\ 3 \ldots$ entsprechenden Werthe der Ordinaten $y$ abgelesen. Eine freie horizontale Verschiebung wurde Anfangs durch Klopfen an dem Schlitten $B$ (Taf. I Fig. 15 und 17) hervorgebracht, was sehr sicher geht; ich habe später jedoch vorgezogen,

den Schlitten durch eine Schraube zu bewegen, die in der Zeichnung fortgelassen ist.

Vorläufige Messungen hatten gezeigt, dafs der Winkel $\theta$ in freier Luft bei gewöhnlichem Quecksilber und Glas 36° betrug, und ich schob diese Abweichung von dem Gay-Lussac'schen Werth auf den Gehalt der atmosphärischen Luft an Wasserdampf, zumal ich den Werth 36° nicht constant für dasselbe Quecksilber und dasselbe Glas erhielt. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden und zugleich die Tropfen im luftleeren Raum messen zu können, habe ich dann nach einigen Modificationen einen Apparat angewandt, der in Taf. I Fig. 4 und 5 in $\frac{1}{4}$ natürlicher Gröfse dargestellt ist.

Ein festes Holzgestell *A* trägt einen verschiebbaren Tisch *B*, auf dem eine in der Mitte durchbohrte plangeschliffene Glasplatte *C* festgekittet ist. In die Durchbohrung dieser Platte ist der Glashahn *D* eingekittet, der durch einen Ausschnitt des Tisches *B* hinabreicht, um durch den Kork und das Glasrohr *E* mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt zu werden. Auf die Glasplatte *C* pafst die unten abgeschliffene Glasglocke *F* luftdicht auf, in deren Boden die Barometerprobe *J* eingekittet ist, während vor eine gröfsere seitliche Oeffnung eine messingene rechteckige Fassung gekittet ist, die auf der äufseren Seite plangeschliffen worden. Auf diese wird dann mit Fett oder Kitt eine geschliffene Oertling'sche Glasplatte *H* mit planparallelen Seiten luftdicht aufgelegt. Diese Planplatte *H* erlaubt mit dem Mikroskop des Kathetometers in den inneren Raum der Glasglocke zu sehen, in welchem die Quecksilbertropfen auf einem horizontalen Glastisch liegen, der von einem eisernen Gestell *N* getragen wird.

Dieses Gestell *N* ist auf Taf. I Fig. 2 und 7 in $\frac{1}{4}$ natürlicher Gröfse dargestellt. An einem eisernen Klotz *K* ist die rechtwinklich-gebogene Platte *N* angeschraubt. In dem oberen horizontalen Theil derselben befinden sich 3 Schrauben *r*, auf deren Spitzen der Glastisch *P*, eben-

falls eine Oertling'sche Planplatte, ruht. Die Stifte *Q Q* verhindern das seitliche Ausweichen dieser Platte.

*O* ist ein kleines Glasgefäfs mit reiner concentrirter Schwefelsäure, um den Raum, in welchem sich die Tropfen befinden, trocken zu erhalten. Der Klotz *K*, in welchen unten ein Ausschnitt gefeilt ist, um die Oeffnung des Hahnes *D* nicht zu verdecken, wurde mit ein paar Tropfen Kitt auf der Glasplatte *C*, der gröfseren Festigkeit wegen, festgekittet.

Auf Taf. I Fig. 4 ist noch eine Oeffnung *L* im oberen Boden der Glasglocke *F* gezeichnet, durch welche ein Kork und ein Glastrichter gehen. Diese Oeffnung fehlte bei den vorliegenden Versuchen und ich werde später darauf zurückkommen. Das Holzgestell *A* wurde auf ein festes, an der Wand des Zimmers befestigtes Brett gestellt. Ein Draht, der durch ein Loch des Brettes frei hindurchging und in den Ring *E* des Gestelles *A* eingehakt war, trug an seinem unteren Ende ein 30-Pfundstück, wodurch die Festigkeit des Ganzen wesentlich vermehrt wurde.

Die Schrauben *S* des Holzgestelles und *s* des eisernen Tischchens erlaubten, die Glasplatte *P* genau horizontal zu stellen. Es geschah diefs, bevor die Platte *P* gereinigt wurde, mittelst einer gewöhnlichen Dosenlibelle, die an ihrer unteren Basis einen abgeschliffenen Ring von geringerem Durchmesser als die Platte *P* trug. Man konnte sich durch dieselbe Dosenlibelle davon überzeugen, dafs die Lage der Platte *P* nach dem Fortnehmen und wieder Auflegen genau dieselbe war. Ich habe zu demselben Zweck auch eine andere Vorrichtung benutzt, die sehr leicht zu beschaffen ist und, ohne dafs die Platte *P* berührt wird, die Horizontalität derselben zu beurtheilen erlaubt. Sie läfst sich sogar anwenden, wenn die Platte sich im luftleeren Raum befindet. An den drei Seiten eines Dreiecks *abc*, das bei *a* den rechten Winkel haben mag, sind drei kleine Pendel aufgehängt, so dafs das Pendel *a* hinter, die Pendel *b* und *c* vor der Platte *P* hängen. Steht das Spiegelbild des Pendels *a* in der Platte *P* vertical, so ist die

Platte *P* horizontal. Um das erstere zu beurtheilen, dienen die Pendel *b* und *c*. Man stellt das Auge so, dafs das Spiegelbild von *a* mit dem Pendel *b* fast zusammenfällt und das Auge beurtheilt sehr scharf ob beide parallel sind oder nicht. Dasselbe geschieht mit dem Pendel *c* und dem Spiegelbild von *a*. Die Methode wird noch sicherer, wenn man mit einem Fernrohr statt mit blofsem Auge die Pendel betrachtet, weil es dem blofsen Auge schwerfällt das Spiegelbild und das Pendel *b* oder *c* zu gleicher Zeit in die Weite des deutlichen Sehens zu bringen. Als Pendel benutzte ich gewöhnlich Coconfäden, die in aufgeschnittenen Schrootkugeln (Rehposten) eingeklemmt sind, wodurch der Faden ohne verletzt zu werden ein Gewicht trägt, das ihn vollkommen straff spannt. Die gelben Coconfäden sind dabei gegen dunklen Grund sehr gut zu sehen und die Methode hat die einzige Unbequemlichkeit, dafs die Luftströmungen leicht Schwingungen der Pendel hervorrufen, was man theilweise dadurch vermeiden kann, dafs man die Schrootkugeln in Oel tauchen läfst. Es läfst sich auf diese Weise jede spiegelnde Fläche horizontal stellen, und da man unter einem sehr spitzen Winkel auf dieselbe sehen kann, so werden selbst mattgeschliffene Glasplatten und dergl. noch Spiegelbilder von hinreichender Lichtintensität geben.

Die Glasplatte *P* wurde vor jedem Versuch mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, mit einer Platinzange herausgenommen, mit destillirtem Wasser gewaschen und dann längere Zeit, etwa eine halbe Stunde, in ein gröfseres Gefäfs mit destillirtem Wasser gelegt, um die letzten Spuren Säure zu entfernen. Es ist diefs ein ähnliches Verfahren mit welchem Faraday [1]) die Platinplatten bei seinen Versuchen über Benetzung der Elektrodenflächen gereinigt hat. Die Platte wurde dann in einer reinen Porcellanschale über der Spirituslampe oder der Ofenröhre getrocknet, mit der reinen Platinzange auf das eiserne Tischchen gelegt und hier erkalten gelassen.

1) Faraday *experim. research.* 588. 633. Ueber Benetzen der Elektrodenflächen, diese Ann. Bd. XXXIII. S. 158 und 177.

Obwohl das destillirte Wasser nochmals filtrirt wurde, zeigten sich doch noch nach dem Trocknen der Glasplatte fremde Substanzen, wenn man sie behauchte. Es wurde daher gesorgt, dafs die letzten Spuren Wasser an einer anderen Stelle der Glasplatte verdampften, als der, die mit dem Quecksilber in Berührung kam und die dann beim Behauchen den Wasserdampf gleichmäfsig condensirte.

Die Quecksilbertropfen wurden mit einem Trichter auf den Glastisch gelegt, der in Fig. 2 dargestellt ist. Derselbe endete in einen langen dünnen elastischen Glasfaden, dessen anderes Ende senkrecht umgebogen war. Während das Ende des Glasfadens vertical festgehalten wurde, konnte man durch Neigen des eigentlichen Trichters leicht jede beliebige Menge Quecksilber ausfliefsen lassen. Der Trichter wurde entweder, wie die Glasplatte, mit heifser concentrirter Schwefelsäure und destillirtem Wasser gereinigt, oder der Glasfaden wurde an einem Trichter, der auf die beschriebene Weise gereinigt war, vor der Glasbläserlampe gezogen und gebogen, ohne dafs die Flammengase mit dem inneren Raume in Berührung kommen konnten.

5.

Zuerst wandte ich käufliches reines Quecksilber an, das ich durch mehrfaches Digeriren mit concentrirter Schwefelsäure [1]) um beigemengtes Oxyd und fremde Metalle zu entfernen, Waschen mit destillirtem Wasser und Trocknen gereinigt hatte, und das bei 0° ein Sp. G. von 13,595 hatte. Ich habe später als die Versuche nicht constante Resultate für den Winkel $\theta$ gaben, dieses so gereinigte Quecksilber mit reiner Salpetersäure in salpetersaures Quecksilberoxyd und durch Glühen in einer Porcellanschale in Quecksilberoxyd verwandelt. Aus diesem Quecksilberoxyd wurde dann, durch Destillation in einer neuen Porcellanretorte, Quecksilber dargestellt, da Glasretorten, wenn man gröfsere Mengen Quecksilber zu destilliren hat, weich werden und sich aufblähen. Hr. Geheimerath Mitscherlich [2]), der

1) Dulong, diese Ann. Bd. XXVI. S. 457.

2) E. Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie 1840, Bd. II, 2, S. 383.

diese Methode reines Quecksilber darzustellen angegeben hat, gestattete mir mit grofser Freundlichkeit hierbei die Benutzung seines Laboratoriums. Einige Gramme des so erhaltenen Quecksilbers gaben beim Erhitzen in einer Porcellanschale keinen Rückstand. Das Quecksilber wurde dann durch Behandlung mit reiner concentrirter Chlorwasserstoffsäure in der Wärme und wiederholtes Waschen mit destillirtem Wasser noch von den letzten Spuren Oxyd, die ihm beigemengt seyn konnten, und durch Filtriren und Trocknen über Schwefelsäure von Wasser befreit. Theilweise habe ich es auch durch vorsichtiges Erhitzen über der Spirituslampe getrocknet, ohne einen Unterschied in den Eigenschaften desselben zu finden. 34,9361 Grm. dieses Quecksilbers wogen bei 16°,2 C. in ausgekochtem Wasser nur 32,3645 Grm., woraus das Sp. G. dieses Quecksilbers bei 0° C. = 13,596 folgt, ebenso wie es Regnault gefunden hat.

Vor jedem Versuche wurde das Quecksilber mehrfach durch einen Papiertrichter mit enger Oeffnung filtrirt, und nach ein paar Versuchen wieder mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, um es von dem etwa gebildeten Oxyde zu befreien.

Unter diesen Vorsichtsmafsregeln habe ich dann auch bei zahlreichen Messungen verhältnifsmäfsig constante Resultate erhalten. Dabei war kein Unterschied zu bemerken ob die Tropfen im luftleeren oder im lufterfüllten Raume lagen. Der Glastisch selbst zeigte nach Entfernung der Tropfen jedes Mal beim Behauchen deutlich die Berührungsflächen, und oft schon ohne Behauchen, indem kleine Theilchen Staub an der Gränze der freien Oberfläche des Tropfens und Glases zurückbleiben. Der Grund liegt wohl mit darin, dafs der Quecksilbertropfen, wenn man ihn noch so vorsichtig auf die Glastafel legt, durch Reibung elektrisch wird. Die in der ruhigen Luft schwebenden Staubtheilchen werden dann angezogen und lagern sich an der Gränze des Berührungskreises auf dem Glase ab. Welcher Natur diese Schmutz- und Staubtheilchen sind, habe ich mit den stärk-

sten Vergröfserungen eines grofsen Schiek'schen Mikroskopes nicht erkennen können. Durch diese Staubtheilchen wird natürlich der Winkel $\theta$ modificirt und nach längerer Zeit fangen selbst im luftleeren Raume die Ecken des Tropfenbildes an undeutlich zu werden, so dafs es schwierig wird den Durchschnittspunkt zweier Coordinatenlinien auf die Ecke einzustellen. Die Veränderungen des Winkels sind aber doch so bedeutend, dafs es schwer ist, sie diesen Staubtheilchen allein zuzuschreiben, da auch, wie ich später zeigen werde, die anderen Theile der Quecksilberoberfläche sich ändern.

Bei den Messungen selbst wurden die Tropfen von hinten durch eine Argand'sche Lampe erleuchtet, die so lange verschoben wurde, bis die Ecke des Tropfens ein scharfes Bild gab, um so die Spiegelung, die besonders bei grofsen Tropfen stört, möglichst zu vermeiden. Der Apparat, in welchem der Tropfen lag, war dabei von einem schwarz ausgeklebten Pappkasten umgeben, dessen Hinterwand von einer grofsen Glimmerplatte gebildet wurde, um die strahlende Wärme der Argand'schen Lampe abzuhalten. Ein Thermometer befand sich mit seiner Kugel innerhalb dieses Pappkastens.

6.

Ich habe zahlreiche Messungen mit diesem Apparate angestellt, indem ich also bestimmte Werthe von $y$ an der einen Seite eines Tropfens mafs, die den Werthen $x = 1\ 2\ 3$ entsprachen. Die Beobachtungen an der einen Seite eines Tropfens wurden dann combinirt, um mit ihnen die Werthe der Constanten $A$ und $B$ der Gl. 4) nach der Methode der kleinsten Quadrate zu berechnen und aus den so erhaltenen Werthen der Winkel $\theta$ gefunden. So z. B. giebt folgende Tabelle die Beobachtungen an 4 Quecksilbertropfen von fast gleicher Gröfse, die zu derselben Zeit sich auf dem Tischchen befanden. Die erste Columne giebt die Werthe von $x$, die zweite die beobachteten Werthe von $y$. Für jede Seite jedes Tropfens wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate die entsprechenden Werthe von $A$

und $B$ der Gleichung 4) berechnet. Die dritte Columne giebt dann die mit diesen Werthen von $A$ und $B$ berechneten Werthe von $y$, die vierte Columne die Differenzen. $M_y$ bedeutet den mittleren Fehler von $y$. Die Temperatur schwankte von

18° bis 19°,5 C.

Der Druck war 3^mm Quecksilber. Die einzelnen Versuchsreihen sind unmittelbar nach dem Auflegen der Tropfen, 8½ und 21 Stunden später abgelesen. Bei den einzelnen Tropfen war das Gewicht

1. 0^gr,0345
2. 0 ,0386
3. 0 ,0355
4. 0 ,0346

## I. $0^h$ nach Auf-

| $x$ | No. 1. links $y$ beob. | ber. | Diff. | rechts $y$ beob. | ber. | Diff. | No. 2. links $y$ beob. | ber. | Diff. | rechts $y$ beob. | ber. | Diff. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,3 | 1,10 | — 0,20 | 0,9 | 0,89 | 0,01 | 1,2 | 1,03 | — 0,17 | 1,1 | 0,99 | — 0,11 |
| 2 | 2,4 | 2,34 | — 0,06 | 2,0 | 2,04 | 0,04 | 2,2 | 2,16 | — 0,04 | 2,2 | 2,10 | — 0,10 |
| 3 | 3,8 | 3,72 | — 0,08 | 3,4 | 3,45 | 0,05 | 3,3 | 3,39 | 0,09 | 3,4 | 3,33 | — 0,07 |
| 4 | 5,2 | 5,24 | 0,04 | 5,1 | 5,12 | 0,02 | 4,6 | 4,72 | 0,12 | 4,9 | 4,68 | — 0,22 |
| 5 | 7,0 | 6,90 | — 0,10 | 7,0 | 7,05 | 0,05 | 6,1 | 6,15 | 0,05 | 6,3 | 6,15 | — 0,15 |
| 6 | 9,0 | 8,70 | — 0,30 | 9,1 | 9,24 | 0,14 | 7,6 | 7,68 | 0,08 | 8,1 | 7,74 | — 0,36 |
| $M_y$ | | | 0,159 | | | 0,063 | | | 0,101 | | | 0,195 |
| $\theta$ | 45° 57′ | | | 37° 17′ | | | 44° 33′ | | | 43° 50′ | | |

## II. $8^h$,5 nach Auf-

| $x$ | beob. | ber. | Diff. | beob. | ber. | Diff. | beob. | ber. | Diff. | beob. | ber. | Diff. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,3 | 1,20 | — 0,10 | 1,1 | 1,01 | — 0,09 | 1,2 | 1,09 | — 0,11 | 1,0 | 0,95 | — 0,05 |
| 2 | 2,6 | 2,54 | — 0,06 | 2,2 | 2,22 | 0,02 | 2,3 | 2,30 | 0,00 | 2,1 | 2,04 | — 0,06 |
| 3 | 4,0 | 4,02 | 0,02 | 3,6 | 3,63 | 0,03 | 3,6 | 3,63 | 0,03 | 3,3 | 3,27 | — 0,03 |
| 4 | 5,7 | 5,64 | — 0,06 | 5,2 | 5,24 | 0,04 | 5,1 | 5,08 | — 0,02 | 4,7 | 4,64 | — 0,06 |
| 5 | 7,4 | 7,40 | 0,00 | 6,9 | 7,05 | 0,15 | 6,6 | 6,65 | 0,05 | 6,2 | 6,15 | — 0,05 |
| 6 | 9,5 | 9,30 | — 0,20 | 9,0 | 9,06 | 0,06 | 8,4 | 8,34 | — 0,06 | 8,0 | 7,80 | — 0,20 |
| $M_y$ | | | 0,098 | | | 0,079 | | | 0,057 | | | 0,088 |
| $\theta$ | 48° 26′ | | | 42° 22′ | | | 45° 52′ | | | 41° 27′ | | |

## III. $21^h$ nach Auf-

| $x$ | beob. | ber. | Diff. | beob. | ber. | Diff. | beob. | ber. | Diff. | beob. | ber. | Diff. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,3 | 1,18 | — 0,12 | 1,2 | 1,07 | — 0,13 | 1,3 | 1,14 | — 0,16 | 1,1 | 1,13 | 0,03 |
| 2 | 2,5 | 2,50 | 0,00 | 2,3 | 2,30 | 0,00 | 2,4 | 2,38 | — 0,02 | 2,2 | 2,32 | 0,12 |
| 3 | 4,0 | 3,96 | — 0,04 | 3,7 | 3,69 | — 0,01 | 3,7 | 3,72 | 0,02 | 3,4 | 3,57 | 0,17 |
| 4 | 5,5 | 5,56 | 0,06 | 5,3 | 5,24 | — 0,06 | 5,0 | 5,16 | 0,16 | 4,7 | 4,88 | 0,18 |
| 5 | 7,3 | 7,30 | 0,00 | 6,9 | 6,95 | 0,05 | 6,6 | 6,70 | 0,10 | 6,2 | 6,25 | 0,05 |
| 6 | 9,3 | 9,18 | 0,12 | 9,0 | 8,82 | 0,18 | 8,3 | 8,34 | 0,04 | 7,9 | 7,68 | 0,22 |
| $M_y$ | | | 0,075 | | | 0,096 | | | 0,103 | | | 0,145 |
| $\theta$ | 47° 52′ | | | 44° 30′ | | | 47° 31′ | | | 47° 51′ | | |

legen der Tropfen.

| No. 3. | | | | | | No. 4. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| links | | | rechts | | | links | | | rechts | | |
| y | | | y | | | y | | | y | | |
| beob. | ber. | Diff. | beob. | ber. | Diff. | beob. | ber. | Diff. | beob. | ber. | Diff. |
| 1,2 | 1,07 | — 0,13 | 1,1 | 1,01 | — 0,09 | 1,2 | 1,08 | — 0,12 | 1,2 | 1,04 | — 0,16 |
| 2,4 | 2,30 | — 0,10 | 2,2 | 2,18 | — 0,02 | 2,4 | 2,32 | — 0,08 | 2,3 | 2,22 | — 0,08 |
| 3,7 | 3,69 | — 0,01 | 3,4 | 3,51 | 0,11 | 3,7 | 3,72 | 0,02 | 3,5 | 3,54 | 0,04 |
| 5,2 | 5,24 | 0,04 | 5,0 | 5,00 | 0,00 | 5,2 | 5,28 | 0,08 | 5,1 | 5,00 | — 0,10 |
| 6,8 | 6,95 | 0,15 | 6,6 | 6,65 | 0,05 | 7,0 | 7,00 | 0,00 | 6,7 | 6,60 | — 0,10 |
| 9,0 | 8,82 | — 0,08 | 8,4 | 8,46 | 0,06 | 9,0 | 8,88 | 0,02 | 8,6 | 8,34 | — 0,26 |
| | | 0,098 | | | 0,066 | | | 0,068 | | | 0,037 |
| 44° 45′ | | | 42° 59′ | | | 44° 54′ | | | 44° 16′ | | |

legen der Tropfen.

| beob. | ber. | Diff. | beob. | ber. | Diff. | beob. | ber. | Diff. | beob. | ber. | Diff. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,3 | 1,19 | — 0,11 | 1,1 | 1,07 | — 0,03 | 1,2 | 1,07 | — 0,13 | 1,2 | 1,06 | — 0,14 |
| 2,6 | 2,54 | — 0,06 | 2,3 | 2,30 | 0,00 | 2,3 | 2,30 | 0,00 | 2,3 | 2,28 | — 0,02 |
| 4,0 | 4,05 | 0,05 | 3,7 | 3,69 | — 0,01 | 3,7 | 3,69 | — 0,01 | 3,6 | 3,66 | 0,06 |
| 5,6 | 5,72 | 0,12 | 5,2 | 5,24 | 0,04 | 5,3 | 5,24 | — 0,06 | 5,2 | 5,20 | 0,00 |
| 7,4 | 7,55 | 0,15 | 6,8 | 6,95 | 0,15 | 7,0 | 6,95 | — 0,05 | 6,8 | 6,90 | 0,10 |
| 9,5 | 9,54 | 0,04 | 8,8 | 8,82 | 0,02 | 9,0 | 8,82 | — 0,18 | 8,8 | 8,76 | — 0,04 |
| | | 0,097 | | | 0,065 | | | 0,096 | | | 0,077 |
| 48° 1′ | | | 44° 41′ | | | 44° 43′ | | | 44° 28′ | | |

legen der Tropfen.

| beob. | ber. | Diff. | beob. | ber. | Diff. | beob. | ber. | Diff. | beob. | ber. | Diff. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,4 | 1,14 | 0,26 | 1,2 | 1,02 | — 0,18 | 1,3 | 1,16 | — 0,14 | 1,1 | 1,05 | — 0,05 |
| 2,5 | 2,42 | — 0,08 | 2,3 | 2,20 | — 0,10 | 2,5 | 2,48 | — 0,02 | 2,3 | 2,24 | — 0,06 |
| 3,8 | 3,84 | 0,04 | 3,5 | 3,54 | 0,04 | 3,9 | 3,96 | 0,06 | 3,5 | 3,57 | 0,07 |
| 5,4 | 5,40 | 0,00 | 5,1 | 5,04 | 0,06 | 5,5 | 5,60 | 0,10 | 5,0 | 5,04 | 0,04 |
| 7,2 | 7,10 | — 0,10 | 6,7 | 6,70 | 0,00 | 7,3 | 7,40 | 0,10 | 6,6 | 6,65 | 0,05 |
| 9,2 | 8,94 | — 0,26 | 8,8 | 8,52 | 0,28 | 9,3 | 9,36 | 0,06 | 8,4 | 8,40 | 0,00 |
| | | 0,160 | | | 0,145 | | | 0,087 | | | 0,005 |
| 47° 21′ | | | 43° 13′ | | | 47° 17′ | | | 44° 20′ | | |

Man sieht aus den Werthen von $\theta$, die unter jeder Beobachtungsreihe angegeben sind, daſs schon für denselben Tropfen der Winkel nicht constant ist. Da vorherrschend die linken Seiten der Tropfen einen gröſseren Winkel geben, wie die rechten, so ist es möglich, daſs das Fadenkreuz des Oculars ein wenig geneigt gewesen ist. Die Mittel aus den Beobachtungen rechts und links stimmen besser, wie folgende Tafel zeigt.

| No. | 1 | 2 | 3 | 4 | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 41° 37′ | 44° 11′ | 43° 52′ | 44° 35′ | 43° 34′ |
| II | 45 24 | 43 40 | 46 21 | 44 36 | 45 |
| III | 46 11 | 47 41 | 45 17 | 45 48 | 46 14 |

Der wahrscheinliche Fehler von $A$ schwankt bei den einzelnen Messungen von 0,056 bis 0,011 was einem wahrscheinlichen Fehler von $\theta$ von 1° 30′ bis 17′ entsprechen würde; im Durchschnitt beträgt der letztere 50′. Da jedoch die Schwankungen schon bei Tropfen von derselben Gröſse und im luftleeren Raume so groſs sind, so war nicht zu erwarten, daſs man mit Tropfen von verschiedener Gröſse und im lufterfüllten Raume andere Resultate erhalten würde. Zahlreiche Versuche haben diese Vermuthung bestätigt. Die Messungen an gröſseren Tropfen haben dieselben Schwankungen und selbst für verschiedene Seiten eines Tropfens verschiedene Werthe von $\theta$ ergeben, wie z. B. die Messungen an einem gröſseren Tropfen zeigen, dessen Berührungskreis mit der Glasplatte einen Durchmesser von $3^{mm},768$ hatte.

## No. 5.

| x | I. links y beob. | ber. | Diff. | I. rechts y beob. | ber. | Diff. | II. links y beob. | ber. | Diff. | II. rechts y beob. | ber. | Diff. | III. links y beob. | ber. | Diff. | III. rechts y beob. | ber. | Diff. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,1 | 0,86 | − 0,24 | 1,0 | 0,92 | − 0,08 | 1,1 | 1,07 | − 0,03 | 1,1 | 1,00 | − 0,10 | 1,0 | 0,93 | − 0,07 | 1,1 | 0,93 | − 0,17 |
| 2 | 1,9 | 1,78 | − 0,12 | 2,0 | 1,95 | − 0,05 | 2,2 | 2,18 | − 0,02 | 2,2 | 2,09 | − 0,11 | 2,0 | 1,92 | − 0,03 | 2,1 | 1,93 | − 0,17 |
| 3 | 2,8 | 2,77 | 0,03 | 3,1 | 3,08 | − 0,02 | 3,4 | 3,33 | − 0,07 | 3,3 | 3,28 | − 0,02 | 3,1 | 2,99 | − 0,11 | 3,2 | 3,01 | − 0,19 |
| 4 | 3,7 | 3,81 | 0,11 | 4,4 | 4,32 | − 0,08 | 4,6 | 4,53 | − 0,07 | 4,6 | 4,57 | − 0,03 | 4,2 | 4,12 | − 0,08 | 4,2 | 4,17 | − 0,03 |
| 5 | 4,9 | 4,91 | 0,01 | 5,7 | 5,66 | − 0,04 | 5,8 | 5,77 | − 0,03 | 6,0 | 5,96 | − 0,04 | 5,3 | 5,33 | 0,03 | 5,3 | 5,41 | 0,11 |
| 6 | 6,0 | 6,07 | 0,07 | 7,1 | 7,21 | 0,11 | 7,0 | 7,05 | 0,05 | 7,3 | 7,44 | 0,14 | 6,5 | 6,60 | 0,10 | 6,5 | 6,73 | 0,23 |
| 7 | 7,3 | 7,29 | − 0,01 | 8,5 | 8,67 | 0,17 | 8,2 | 8,38 | 0,18 | 8,9 | 9,03 | 0,13 | 7,8 | 7,94 | 0,14 | 8,0 | 8,12 | 0,12 |
| 8 | 8,5 | 8,56 | 0,06 | 10,2 | 10,33 | 0,13 | 9,7 | 9,75 | 0,05 | 10,7 | 10,71 | 0,01 | 9,3 | 9,35 | 0,05 | 9,6 | 9,60 | 0,00 |
| 9 | 10,0 | 9,90 | − 0,10 | 12,3 | 12,10 | − 0,20 | 11,3 | 11,09 | − 0,21 | 12,6 | 12,49 | 0,11 | 11,0 | 10,83 | − 0,17 | 11,3 | 11,15 | − 0,15 |
| $M_y$ | | | 0,107 | | | 0,113 | | | 0,102 | | | 0,090 | | | 0,101 | | | 0,146 |
| $\theta$ | 39° 48′ | | | 40° 59′ | | | 46° 17′ | | | 43° 24′ | | | 41° 47′ | | | 41° 33′ | | |

Der wahrscheinliche Fehler von $\theta$ beträgt bei diesen Messungen etwa 30', und die Temperatur schwankte zwischen 15°,7 bis 16°,9 C., während der Luftdruck $4^{mm}$,8 Quecksilber betrug. Die Messungen I. II. III. wurden gleich nach dem Auflegen der Tropfen und Evacuiren, 14 und 36 Stunden später gemacht.

Für dasselbe aus Quecksilberoxyd dargestellte Quecksilber gaben 31 Beobachtungsreihen an 13 Tropfen im Mittel

$$\theta = 44°,39'$$

und nahe denselben Werth ergaben zahlreiche Messungen an Quecksilber, das aus gewöhnlichem Quecksilber durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure erhalten war.

7.

Ich schob den Mangel eines constanten Resultates auf die Ungenauigkeit der angewandten Methode und benutzte deshalb ein Verfahren, mittelst dessen ich zugleich entscheiden konnte, ob die Constante $H$, die Anziehung der Quecksilbermolecüle auf sich selbst denselben Werth behielt. Da ja die Capillaritätserscheinungen durch so unmerkliche Ursachen beeinflufst werden, so konnte wohl die von Poggendorff so wahrscheinlich gemachte Oxydation des Quecksilbers die von Hagen beobachtete Aenderung von $H$ hervorgerufen haben.

Auf den Rath des Hrn. Professor Neumann befolgte ich dabei folgende Methode.

Es sey $K$ der höchste Punkt der Oberfläche eines Quecksilbertropfens (Fig. 1 Taf. I) der auf einer horizontalen Glasplatte $EE'$ liegt. Da der Tropfen ein Rotationskörper ist, betrachte ich nur den verticalen Querschnitt, durch dessen Drehung er entstanden gedacht werden kann. $OK$ sey die verticale $z$, $OE$ die horizontale $x$ Axe. Die Punkte $K$ $K'$ und $k$ haben die resp. Ordinaten

$$x = 0 \quad x = r \quad x = l$$
$$z = K \quad z = K' \quad z = k$$

Der Krümmungsradius der Oberfläche in $K$ ist constant $= \mu$. In einem Punkte $R$ der Oberfläche mit dem Coordinaten $x$ $z$ sind $R$ und $R'$ der gröfste und kleinste Krüm-

mungshalbmesser. Wenn der Gleichgewichtszustand eingetreten ist, mufs in $R$ und $K$ derselbe Druck seyn, und also nach dem ersten Haupttheorem, da sich die Constanten $K$ der Gleichung 1) fortheben

$$\frac{H}{2}\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{R'}\right)=\frac{H}{2}\cdot\frac{2}{\mu}+(K-z)\varepsilon g\ldots(6)$$

wenn $\varepsilon$ die Dichtigkeit des Quecksilbers und $g$ die beschleunigende Kraft der Schwere bezeichnen. Setzt man wieder, wie oben,

$$\frac{H}{\varepsilon g}=a^2$$

so kann man die Gl. (6) auch schreiben [1]):

$$\frac{\frac{d^2z}{dx^2}}{\left[1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}}+\frac{\frac{1}{x}\frac{dz}{dx}}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}}=2\left(\frac{K-z}{a}+\frac{1}{\mu}\right)\ldots(7)$$

Diese Gleichung mit $dz$ multiplicirt, und von $z$ bis $K$ integrirt, giebt, wenn man berücksichtigt, dafs die Wurzelgröfse mit $\frac{dz}{dx}$ ihr Zeichen ändern mufs,

$$1-\frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}}+\int_z^K\frac{\frac{dz}{x}\frac{dz}{dx}}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}}=\left(\frac{K-z}{a}+\frac{a}{\mu}\right)^2-\frac{a^2}{\mu^2}$$

oder

$$1+\frac{a^2}{\mu^2}-\frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}}+\int_z^K\frac{\frac{dz}{x}\frac{dz}{dx}}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}}=\left(\frac{K-z}{a}+\frac{a}{\mu}\right)^2\ (8)$$

Wenn man in dieser Gleichung $z=k$ setzt, und berücksichtigt, dafs für $z=k$ der Ausdruck $\frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}}$ verschwindet, so geht die Gleichung über in

1) Poisson, *nouv. théor. p.* 232 oder Laplace, *méc. cél. IV*, p. 411.

$$1+\frac{a^2}{\mu^2}+\int_k^K\frac{\frac{dz}{x}\frac{dz}{dx}}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}}=\left(\frac{K-k}{a}+\frac{a}{\mu}\right)^2$$

oder

$$a=\frac{K-k}{\sqrt{1+\frac{a^2}{\mu^2}+\int_k^K\frac{\frac{dz}{x}\frac{dz}{dx}}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}}}-\frac{a}{\mu}}\quad\ldots\ldots\quad(9)$$

Um in dieser Gleichung das Integral $\int_k^K$ zu bestimmen, theilen wir es in 2 Theile von $k$ bis $K'$ und von $K'$ bis $K$. In der Gleichung (8) ist das Integral $\int_k^K$ zu vernachlässigen für das seitliche Stück der Curve von $z=0$ bis $z=K'$, da

$$\frac{\frac{dz}{dx}}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}}=\sin(s,x),$$ wenn $s$ den Bogen der Curve bezeichnet, immer eine Gröfse $<1$ ist, und $\frac{dz}{x}$ immer sehr klein ist, sobald $x$ gehörig grofs ist. Die Gleichung (8) geht dann über in

$$-\frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}}=\left(\frac{K-z}{a}+\frac{a}{\mu}\right)^2-1-\frac{a^2}{\mu^2}=\cos(s,x)$$

Daraus ergiebt sich

$$\sin(s,x)=\sqrt{\left[\left(\frac{K-z}{a}+\frac{a}{\mu}\right)^2-\frac{a^2}{\mu^2}\right]\left[2-\left(\frac{K-z}{a}+\frac{a}{\mu}\right)^2+\frac{a^2}{\mu^2}\right]}$$

oder wenn man, da $\mu$ immer sehr grofs im Verhältnifs zu $a$ seyn soll, $\frac{a^2}{\mu^2}$ vernachlässigt

$$\sin(s,x)=\frac{\frac{dz}{dx}}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}}$$

$$=\left(\frac{K-z}{a}+\frac{a}{\mu}\right)\sqrt{2-\left(\frac{K-z}{a}+\frac{a}{\mu}\right)^2}\ldots(10)$$

und daraus folgt dann

$$\int_k^{K'} \frac{\frac{dz}{x}\,\frac{dz}{dx}}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}} = \frac{a}{3\lambda}\left[\left\{2-\left(\frac{K-z}{a}+\frac{a}{\mu}\right)^2\right\}^{\frac{3}{2}}\right]_z^{K'} \quad \ldots\ldots (11)$$

wo $\lambda$ eine Gröfse zwischen $l$ und $r$ bedeutet. In dieser Gleichung dann $k$ für $z$ gesetzt, giebt

$$\int_K^{K'} \frac{\frac{dz}{x}\,\frac{dz}{dx}}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}} = \frac{a}{3\lambda}\left\{\left[2-\left(\frac{K-K'}{a}+\frac{a}{\mu}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}\right.$$

$$\left. -\left[2-\left(\frac{K-k}{a}+\frac{a}{\mu}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}\right\} \quad \ldots\ldots (12)$$

Um das $\int_{K'}^{K}$ zu finden geht man auf die Gleichung (7) zurück, dann ist

$$\int_{K'}^{K} \frac{\frac{dz}{x}\,\frac{dz}{dx}}{\sqrt{2+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}} = -\int_{K'}^{K} \frac{\frac{d^2z}{dx^2}\,dz}{\left[1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}}$$

$$+2\int_{K'}^{K}\left(\frac{K-z}{a}+\frac{1}{\mu}\right)dz \quad \ldots\ldots (13)$$

Wenn man dann die $\frac{3}{2}$ Potenz nach Potenzen von $\frac{dz}{dx}$ entwickelt, und integrirt, so erhält man

$$\int_{K'}^{K} \frac{\frac{dz}{x}\,\frac{dz}{dx}}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}} = -\left[\frac{1}{2}\left(\frac{dz}{dx}\right)^2-\frac{1.3}{2.4}\left(\frac{dz}{dx}\right)^4+\ldots\right]_{K'}^{K}$$

$$+\left(\frac{K-K'}{a}\right)^2+2\,\frac{K-K'}{\mu}$$

da nun für

$$z = K \qquad \frac{dz}{dx} = 0$$

ist, so wird

$$\int_{K'}^{K} \frac{\frac{dz}{x}\frac{dz}{dx}}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}} = \tfrac{1}{2}\left(\frac{dz}{dx}\right)^2_{z=K'} - \tfrac{3}{8}\left(\frac{dz}{dx}\right)^4_{z=K'} + 2 \cdot \frac{K-K'}{\mu} + \left(\frac{K-K'}{a}\right)^2$$

wo die höheren Potenzen von $\frac{dz}{dx}$ als die vierte vernachlässigt sind, da tg $(s, x)$ für den gröfsten Theil der Curve von $K'$ bis $K$ einen sehr kleinen Werth hat; wobei aus der Gl. (10) folgt

$$\left(\frac{dz}{dx}\right)^2_{z=K'} = \frac{\left\{2 - \left(\frac{K-K'}{a} + \frac{a}{\mu}\right)^2\right\}\left\{\frac{K-K'}{a} + \frac{a}{\mu}\right\}^2}{\left\{1 - \left(\frac{K-K'}{a} + \frac{a}{\mu}\right)^2\right\}^2} \quad \ldots . \; (14)$$

Es wird darnach also der ganze Werth des Integrals in der Gleichung (9)

$$\int_{k}^{K} \frac{\frac{dz}{x}\frac{dz}{dx}}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}} = \frac{a}{3\lambda}\left\{\left[2-\left(\frac{K-K'}{a} + \frac{a}{\mu}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}} - \left[2-\left(\frac{K-k}{a} + \frac{a}{\mu}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}\right\} + \tfrac{1}{2}\left(\frac{dz}{dx}\right)^2_{z=K'} - \tfrac{3}{8}\left(\frac{dz}{dx}\right)^4_{z=K'}$$
$$+ 2 \cdot \frac{K-K'}{\mu} + \left(\frac{K-K'}{a}\right)^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots . \; (15)$$

wo für $\left(\frac{dz}{dx}\right)^2_{z=K'}$ sein Werth aus der Gl. (14) zu setzen ist.

In der Gleichung (9) sind also, wenn $K$ $K'$ $k$ $l$ und $r$ gemessen sind, alle Gröfsen mit Ausnahme von $a$, das bestimmt werden soll, und von $\mu$ bekannt. Den Krümmungsradius an der Tropfenspitze $\mu$ habe ich nach der von Poisson [1]) gegebenen Formel berechnet, da der Werth von $a$ angenähert bekannt war:

1) Poisson, *nouv. théor.* p. 216.

$$\mu = \frac{a(1+\sqrt{2})}{4\sqrt{\pi\sqrt{2}}}\sqrt{\frac{a}{l'}}\,e^{-\frac{l'}{a}\sqrt{2}}$$

wo $l' = l + (\sqrt{2}-1)a$ ist oder

$$\left.\begin{array}{l} \mu = 2{,}8634\, a\sqrt{\frac{a}{l'}}\,e^{-\frac{l'}{a}\sqrt{2}} \\ l' = l + 0{,}41421\, a \end{array}\right\} \ldots\ldots (16)$$

Aus der Gleichung (9) kann man also mit Hülfe von (14), (15) und (16) $a$ finden, das angenähert $= K - k$. Das Correctionsglied wird um so kleiner seyn, je gröfser der Tropfenradius $l$ ist.

Aus der Gleichung (8) folgt ferner

$$1 - \frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}} = \left(\frac{K-z}{a} + \frac{a}{\mu}\right)^2 - \frac{a^2}{\mu^2} - \int_z^K \frac{\frac{dz}{x}\frac{dz}{dx}}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}}$$

und da für $z = 0$

$$-\frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}} = \cos\theta$$

$$1 + \cos\theta = \left(\frac{K}{a} + \frac{a}{\mu}\right)^2 - \frac{a^2}{\mu^2} - \int_0^K \frac{\frac{dz}{x}\frac{dz}{dx}}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}} \ldots (17)$$

wo dann, wie aus den Gleichungen (11) und (13) folgt, ist:

$$\int_0^K \frac{\frac{dz}{x}\frac{dz}{dx}}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}} = \frac{a}{3l}\left\{\left[2-\left(\frac{K-K'}{a}+\frac{a}{\mu}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}\right.$$
$$\left. - \left[2-\left(\frac{K-k}{a}+\frac{a}{\mu}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}\right\} + 2\,\frac{K-K'}{\mu} + \left(\frac{K-K'}{a}\right)^2$$
$$+ \frac{1}{2}\left(\frac{dz}{dx}\right)^2_{z=K'} - \frac{3}{8}\left(\frac{dz}{dx}\right)^4_{z=K'} \ldots\ldots\ldots\ldots (18)$$

Die Tropfen wurden bei der Beobachtung wie früher auf den horizontalen Glastisch gelegt, die Glasglocke darüber gesetzt, und mit dem Kathetometer $K\,k\,K'\,r$ und $l$ gemessen. Das Mikroskop $Q$ (Fig. 11 und 13 Taf. I), mit dem die Tropfen beobachtet wurden, hatte dabei eine etwa 16malige Linear-Vergröſserung.

Wenn die Tropfen groſs sind, so ist es schwer auf die Spitze des Tropfens das Mikroskop einzustellen. Deshalb lieſs sich in dem Kork der Oeffnung $L$ (Fig. 5 Taf. I) ein Stahlstab luftdicht verschieben, der unten in eine feine Spitze endigte. Zwischen dem Bilde dieser Spitze im Quecksilbertropfen und der Spitze selbst wurde dann das Fadenkreuz des Mikroskops eingestellt. $K'$ und $k$ lassen sich besser messen, weil hier die Krümmung der Tropfenoberfläche sich schneller ändert, und das Mikroskop sich besser einstellen läſst.

Bei den Messungen zeigte sich nun aber der Uebelstand, daſs der Tropfen keine Gleichgewichtslage annimmt, sondern seine Gestalt fortwährend ändert, indem $K$ und $k$ kleiner, $K'$ aber gröſser wird. Es bedingt das eine Abnahme der Constante $a$. Die Abnahme ist kurz nach dem Auflegen der Tropfen sehr schnell, später langsamer und dauert oft Tage. Das Quecksilber wird dabei auch schwer beweglich; Eindrücke auf seiner Oberfläche verschwinden äuſserst langsam und Erschütterungen, die in einem bewohnten Hause nicht zu vermeiden sind, verrücken plötzlich die Gestalt, so daſs $a$ wieder einen gröſseren Werth erhält, um von neuem abzunehmen.

Es findet dieſs statt, mag man reines Quecksilber, das mit reiner Chlorwasserstoffsäure und destillirtem Wasser behandelt worden ist, in der Wärme oder nur durch Filtriren und über concentrirter Schwefelsäure getrocknet haben. Bei den vielen von mir angestellten Versuchen scheint freilich Quecksilber, das nicht durch Anwendung der Wärme getrocknet worden ist, für $a$ einen gröſseren Werth zu ergeben.

Der Werth der Constante $a$ fiel demzufolge kleiner aus, wenn die Tropfen im luftverdünnten Raume gemessen wur-

den, weil zwischen dem Auflegen und Messen immer eine gewisse Zeit wegen des Auspumpens der Luft verstreichen mufste. Ich mafs daher die Tropfen unmittelbar nach dem Auflegen im lufterfüllten trockenen Raume. Um zu zeigen, mit welcher Schnelligkeit die Constante $a$ abnimmt, lasse ich zwei Messungen an einem Tropfen von 13,014 Grm. Gewicht folgen, die unmittelbar nach dem Auflegen und fünf Minuten später, nach dem Evacuiren, gemacht wurden.

Temp. 16°,3 C.

| No. | $K$ | $k$ | $K-k$ | $K'$ | $K-K'$ | $r$ | $l$ | $a$ | $\theta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | mm | | | | | | | | |
| 1. | 3,689 | 0,810 | 2,879 | 1,798 | 1,891 | 9,894 | 10,222 | 2,941 | 57° 43' |
| 2. | 3,622 | 0,874 | 2,748 | 1,798 | 1,824 | | | 2,816 | 51 37 |

Bei der Rechnung wurde $\lambda$ als das arithmetische Mittel von $l$ und $r$ angenommen. Man sieht, dafs $a$ in der kurzen Zeit von fünf Minuten um den 25sten Theil seines Werthes abgenommen hat. Der Winkel $\theta$ hat sich von 57° 43' in 51° 37' umgeändert, doch halte ich diese Methode ihn zu bestimmen nicht für genauer als die frühere Interpolationsmethode. Ein Fehler um eine Einheit in der zweiten Decimale von $a$ ist wegen der schnellen Aenderung der Gestalt des Tropfens sehr leicht möglich, ebenso in $K$, und diefs würde schon für $\theta$ eine Aenderung von fast 2° bedingen. Dazu kommt noch der Einflufs der Correctionsglieder, der hier bedeutender als bei der Bestimmung von $a$ ist.

8.

Ich glaubte, dafs diese schnelle Aenderung von $a$ durch eine Oxydation des Quecksilbers hervorgebracht seyn könnte, und habe deshalb die Tropfen in den luftleeren Raum gelegt. Dazu wurde in das Loch $L$ (Fig. 5 Taf. I) der Glasplatte $F$ ein Kork luftdicht eingepafst, durch welchen ein Glasrohr von engem Caliber luftdicht hindurchging, das oben in einen Trichter $M$ endigte. An der Stelle, wo der Trichter an das Glasrohr anschlofs, war ein Glasstab eingeschliffen. Der Trichter $M$ wurde mit Quecksilber gefüllt, dann die Glocke evacuirt, und man kann nun durch Lüften

des Glasstabes beliebige Mengen Quecksilber durch das enge Glasrohr auf den Glastisch *P* fliefsen lassen. Das Beobachtungsmikroskop wurde zwischen der Spitze des Glasrohrs *L* und dem Bilde dieser Spitze in der Kuppe des Quecksilbertropfens eingestellt; oder es war ein ganz dünner Platindraht an das Glasrohr angeschmolzen, der als Spitze benutzt wurde. Durch Verschieben des Glasrohrs im Kork konnte man die Spitze dem Tropfen beliebig nähern und entfernen. Das Quecksilber kam auf diese Weise nur mit seinem unbenutzten Theile mit der Atmosphäre in Berührung, und da der Glastrichter *M* und das Glasrohr *L* leicht mit concentrirter Schwefelsäure und Wasser gereinigt werden konnten, so konnte das Quecksilber auch nicht durch fremde Stoffe verunreinigt werden. Der Versuch zeigte, dafs der Apparat mehrere Tage vollkommen luftdicht hielt. Es trat aber auch bei dieser Methode eine schnelle Gestaltsveränderung der Tropfen ein, und die Constante *a* nahm ab, wie in der atmosphärischen Luft. Durch diese schnelle Abnahme, die später langsamer wird, aber noch nach 10[h] und länger merklich ist, erklären sich auch die verschiedenen Werthe von *a*, die ich bei zahlreichen Messungen an verschiedenen Tropfen von demselben Quecksilber erhalten habe.

So ergaben Messungen an einem Tropfen, dessen Gewicht 21,4967 Grm. war

Temp. = 18° C.

| No. | *K* | *k* | *K—k* | *K'* | *K—K'* | *l* | *r* | *a* | *θ* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | mm 3,679 | 0,870 | 2,809 | 1,848 | 1,831 | 13,111 | 12,75 | 2,833 | 49° 13' |

An einem anderen Tropfen, der nicht gewogen wurde.

Temp. = 15° C.

| No. | *K* | *k* | *K—k* | *K'* | *K—K'* | *l* | *r* | *a* | *θ* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | mm 3,660 | 0,913 | 2,747 | 1,882 | 1,778 | 14,51 | 14,01 | 2,772 | 45° 45' |
| 2. | 3,620 | 0,910 | 2,710 | 1,949 | 1,671 | | | 2,616 | 36 46 |

Zwischen diesen beiden Messungen No. 1 und 2 war eine Zeit von 15 Minuten verflossen, und in dieser Zeit war wieder der Werth von $a$ von 2,77 auf 2,62 gesunken. Während die Messungen an dem ersten Tropfen $a = 2{,}83$ ergaben, giebt der zweite Tropfen 2,77 und doch sind beide Messungen gleich nach dem Auflegen der Tropfen in den luftleeren Raum gemacht worden. Die Barometerprobe gab bei beiden Tropfen etwa $8^{mm}$ Druck.

Um zu zeigen, wie $a$ abnimmt, gebe ich die Werthe von $K-k$ an einem Tropfen, der ebenfalls in den luftleeren Raum gelegt war, resp. 0′, 5′, 10′ und 180′ nach dem Auflegen:

$2^{mm}{,}797 \quad 2{,}777 \quad 2{,}688 \quad 2{,}661.$

Da die von mir benutzte Luftpumpe nur bis auf $8^{mm}$ Quecksilberdruck auspumpte, so glaubte ich, daſs die geringe Menge atmosphärische Luft, die in der Glocke zurückblieb, noch eine Oxydation des Quecksilbers bewirken könnte. Ich brachte daher, nachdem die Glocke evacuirt und der Hahn $D$ (Fig. 4 und 5 Taf. I) geschlossen worden war, statt des Glasrohrs $E$, das zur Luftpumpe führte, ein anderes enges Glasrohr an, das am anderen Ende durch ein weiteres daran angeschmolzenes Glasrohr geschlossen war. Die Erweiterung war mit frisch geglühter Kohle gefüllt. Oeffnete ich nun wieder den Hahn $D$, so trat die Luft aus dem Kohlenrohr in die Glocke $F$, und die Barometerprobe gab jetzt einen Druck von $38^{mm}$. Die Kohle in dem Röhrchen wurde dann mit einer Alkoholflamme längere Zeit erhitzt, bis man sicher seyn konnte, daſs der Sauerstoff in der Glocke vollständig verzehrt war. Die Temperatur konnte dabei natürlich nur so hoch gesteigert werden, daſs das Glas des Kohlenrohrs nicht weich wurde und schmolz. In diesen so von Sauerstoff befreiten Raum lieſs ich dann, nachdem der Hahn $D$ wieder geschlossen worden, das Quecksilber hineinflieſsen, und beobachtete dieselbe Aenderung der Constante, wie folgende Tabelle zeigt:

Temp. = 17°,1 C.

| No. | K | k | K—k | K' | K—K' | l | r | a | θ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | mm | | | | | | | | |
| 1. | 3,655 | 0,872 | 2,783 | 1,799 | 1,856 | 14,355 | 13,99 | 2,850 | 51°24' |
| 2. | 3,544 | 0,878 | 2,666 | 1,898 | 1,646 | | | 2,584 | 40 |

Der Tropfen wog 27$^{gr}$,8452. Die Constante *a* hat also in 5 Minuten, die die beiden Beobachtungsreihen auseinander liegen, von 2,85 bis 2,58 abgenommen, und ebenso hat sich *θ* geändert. Die Aenderung ging auch hier wie in atmosphärischer Luft vor sich.

9.

Da die Werthe der Constante *a* von den verschiedenen früheren Beobachtern mit verhältnifsmäfsig geringen Abweichungen gegeben werden, und bis auf mehrere Decimalen genau, so habe ich von den früher angewandten Methoden diejenigen wiederholt, die mir am zuverlässigsten schienen, d. h. ich habe Quecksilbertropfen mit sehr grofsem Durchmesser gemessen. Ich habe dabei die Methode gebraucht, eine Spitze mit meinem Kathetometer mefsbar zu verschieben und sie dem Tropfen oder der Glasunterlage desselben so lange zu nähern, bis Spitze und Bild sich berührten. Diese Methode erlaubt aber nicht *k* sehr genau zu messen. Man kann diefs noch am besten, wenn man eine helle Fläche, z. B. einen Papierstreifen mit verticaler Gränze gegen dunkelen Hintergrund in dem Tropfen spiegeln läfst. Alsdann sieht man diese verticale Linie gekrümmt in dem Tropfen gespiegelt, etwa wie eine Parabel, und beobachtet nun, wenn Spitze, Bild der Spitze und der Scheitel der Parabel in einer horizontalen Ebene liegen. So läfst sich *k* etwa auf 0$^{mm}$,01 genau messen, während die Genauigkeit der Messung der Tropfenkuppe und des Tischniveaus wohl 0$^{mm}$,005 erreicht. Ich habe deshalb später wieder vorgezogen das Fadenkreuz des horizontalen Mikroskops des Kathetometers (dessen Vergröfserung wegen der gröfseren Objectweite aber schwächer seyn mufste) zwischen einer *genäherten Spitze* und dem Bilde der Spitze einzustellen,

Die Genauigkeit beträgt dann wohl $0^{mm},001$, wenigstens wird man sich selten um diese kleine Gröfse irren.

Da es schwer, oder fast unmöglich ist, grofse Quecksilbertropfen so hinzulegen, dafs sie Rotationsoberflächen bleiben, so ist das Gewicht bei denselben angegeben. Der Radius ist nur als Annäherung zu betrachten. Als Unterlage wurde eine grofse quadratische Glasplatte benutzt, deren Seite $30^{cm}$ betrug. Diese wurde mit einer Dosenlibelle horizontal gestellt, nachdem sie mit concentrirter Schwefelsäure und destillirtem Wasser gereinigt worden. Die Messungen mit dem Kathetometer gaben dann für die verschiedenen Stellen der Platte Höhen an, die höchstens um $0^{mm},001$ von einander differirten, so dafs die Platte als eben angesehen werden kann. Die Messungen wurden in freier Luft angestellt. Bei I. II. und III. der folgenden Tabelle wurde käufliches Quecksilber angewandt, das mit concentrirter Schwefelsäure gereinigt worden war, und ein Sp. G. von 13,595 bei 0° hatte. Bei No. IV wurde Quecksilber aus Quecksilberoxyd benutzt. Folgende Tabelle giebt für vier verschiedene Tropfen die Tropfendicke $K$, das Gewicht $P$, den Radius $l$, die Temperatur und den Werth der Constante $a$, wenn $\theta = 44^\circ\ 30'$ gesetzt wird. Die Constante $a$ wurde nach der von Poisson[1]) gegebenen Gleichung

$$K = a\sqrt{2}\cos\frac{\theta}{2} - \frac{a^2}{\mu} + \frac{a^2}{3l\cos\frac{\theta}{2}}\left(1 - \sin^3\frac{\theta}{2}\right)$$

berechnet, wenn man das letzte Glied der rechten Seite mit dem näherungsweise bekannten Werth von $a$ berechnet, wie er aus dem ersten Gliede allein folgt. $\mu$ wurde $= \infty$ angenommen.

| No. | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| $K$ | $3^{mm},499$ | $3^{mm},467$ | $3^{mm},530$ | $3^{mm},498$ |
| $l$ | $61^{mm},6$ | unreg. | $57^{mm},2$ | $51^{mm},8$ |
| $P$ | $546^{gr},53$ | $1444^{gr},1$ | $473^{gr},05$ | $369^{gr},18$ |
| Temp. °C. | 16°,5 | 15°,6 | 16°,6 | 18°,6 |
| $a$ | 2,6434 | 2,6393 | 2,6270 | 2,6373 |

1) Poisson, *nouv. théor. p.* 217.

Es wurden also auch hier für $a$ verschiedene Werthe erhalten, freilich unter der Voraussetzung, dafs der Winkel $\theta$ derselbe gewesen. Bei einigen Tropfen habe ich auch $k$ gemessen, und hier auch eine Abnahme von $a$ gefunden. So ergaben für den Tropfen IV die Messungen, die unmittelbar nach dem Auflegen der Tropfen und fünf Minuten später gemacht worden sind, für $K - k$ die Werthe $2^{mm},659$ und $2^{mm},597$.

## 10.

Ich habe dieselben Versuche in Wasser wiederholt. Es wurde dazu aus möglichst reinen und ebenen Glasplatten um die grofse Glasplatte, die zu den eben beschriebenen Versuchen gedient hatte, ein Rand von $30^{mm}$ Höhe gekittet, so dafs ein viereckiger Kasten mit senkrechten Glaswänden entstand, in den man mit dem horizontalen Mikroskop hineinsehen konnte. Der Boden des Glaskastens wurde mit einer Dosenlibelle horizontal gestellt, mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser gereinigt, und $20^{mm}$ hoch mit Wasser gefüllt, so dafs der Boden vollkommen benetzt war. Auf diesen Boden wurden dann die Tropfen gelegt. Es hat grofse Schwierigkeiten, wegen der geringen Reibung des Quecksilbers im Wasser und wegen der kleinen Unebenheiten der horizontalen Glasplatte, Tropfen von beträchtlicher Gröfse an eine bestimmte Stelle zu bringen und sofort zu messen, da dann das Mikroskop nicht einsteht. Ich habe mich deshalb mit Messungen an einigen Tropfen begnügt, da auch hier eine Abnahme der Constante $a$ bemerkt wurde. So gaben die Messungen an einem Tropfen von etwa $30^{mm}$ Radius:

Temp. $= 15^{\circ},1$ C.

| No. | $K$ | $k$ | $K-k$ | $a$ |
|---|---|---|---|---|
| | mm | mm | mm | |
| 1. | 3,492 | 0,979 | 2,514 | 2,469 |
| 2. | 3,370 | 0,977 | 2,393 | 2,383 |
| 3. | 3,360 | | | 2,376 |
| 4. | 3,350 | | | 2,269 |

wobei die einzelnen Beobachtungsreihen etwa 10 Minuten auseinander liegen. Der Werth von $a$ wurde berechnet, indem man $\theta = 0$ annahm, also

$$K = a\sqrt{2}$$

setzte nach der Gl. (3.) Der Werth von $a$ bei der ersten Messung ist bedeutend kleiner als ihn die früheren ergaben, weil längere Zeit zwischen dem Hinlegen und Messen verstrichen war.

Obwohl alle diese Versuche eine schnelle Aenderung der Constante $a$ ergaben, und es also nicht wahrscheinlich war, dafs trotzdem eine Oxydation des Quecksilbers diese Aenderung hervorgerufen haben sollte, so habe ich schliefslich noch in Chlorwasserstoffsäure die Dicke von Quecksilbertropfen gemessen. Die verticale Wand des Glaskastens, in welchem sich die Säure befand, wurde von einem geschliffenen Oertling'schen Planglase gebildet, und der Tropfen lag auf einer Glasplatte, die mit concentrirter Schwefelsäure und destillirtem Wasser gereinigt, und dann mit der Platinzange in die Chlorwasserstoffsäure gelegt worden war. Die Glasplatte ruhte auf einem kleinen gläsernen Hufeisen mit drei Kugeln wie ich sie weiter unten beschreiben werde (Fig. 10 Taf. 1) und lag horizontal. Die folgende Tafel giebt die Tropfenhöhe $K$ zu der entsprechenden Zeit nach dem Auflegen:

Temp. = 26°,2 C.

| Zeit | 0' | 5' | 15' | 60' | 540' |
|---|---|---|---|---|---|
| $K$ | 3mm,514 | 3,497 | 3,449 | 3,409 | 3,338 |

Der Durchmesser des beobachteten Tropfen war 39mm,4. Man sieht also auch hier, während $\theta = 0°$ war, eine Abnahme der Tropfendicke und der Constante $a$.

## 11.

Obwohl also diese Aenderung von $a$ jede genaue Bestimmung vereitelt und unzuverlässig macht, wäre es doch möglich, dafs $\theta$ selbst constant bliebe. Die Bestimmungen

nach der vorigen Methode, die Coordinaten der Tropfenoberfläche zu messen und so $a$ und $\theta$ zugleich zu finden, die für $\theta$ nicht sehr zuverlässige Werthe ergeben, zeigten jedoch auch hier eine Aenderung des Winkels $\theta$ an.

Ich habe daher $\theta$ nach einer anderen Methode direct bestimmt, die eine weit gröfsere Genauigkeit, als die früheren zuläfst, und den Winkel direct abzulesen erlaubt. Man denke sich nämlich eine horizontale Glasplatte $AC$ (Fig. 8 Taf. I) auf einen Quecksilbertropfen gelegt, der auf einer horizontalen Unterlage oder in einem Uhrglase ruht. Bei $B$ soll der Tropfen die Platte berühren. $BD$ sey das letzte Element der freien Tropfenoberfläche, so dafs $DBA$ der Winkel $\theta$ ist, der bestimmt werden soll. Von einem leuchtenden Punkte $P$ falle ein Bündel paralleler Lichstrahlen auf $B$. Das in $F$ befindliche Auge des Beobachters wird dann in $BC$ ein *erstes* Bild des leuchtenden Punktes sehen, das durch Reflexion von der Fläche $AC$ entsteht. Die Lichtstrahlen des Punktes $P$ werden aber auch von der Fläche $BD$ reflectirt, und fallen auf einen Spiegel $GH$, der um eine Axe, senkrecht auf der Ebene der Zeichnung, drehbar ist. Steht $GH$ parallel mit $BD$, so wird der Lichtstrahl $P'P''$ parallel mit $PB$ reflectirt, und ein in $F$ befindliches Auge wird zu gleicher Zeit das durch einmalige Reflexion entstandene *erste* Bild des Punktes $P$ und ein durch dreimalige Reflexion entstandenes *zweites* Bild sehen. Es ist dabei vorausgesetzt, dafs $P$ und $F$ von dem Tropfen gehörig weit entfernt sind. Ein anderes Element der krummen Quecksilberoberfläche sey $DE$. Steht der Spiegel $GH$ mit diesem Element $DE$ parallel, so wird in $F$ ebenfalls ein zweites Bild des leuchtenden Punktes zu sehen seyn. Wenn man dann den Spiegel $GH$ dreht, so sieht man fortwährend ein zweites Bild des leuchtenden Punktes bis zu dem Augenblicke, wo der Spiegel $GH$ parallel mit $BD$ steht. Dreht man noch ein wenig weiter, so verschwindet das zweite Bild, und dieser Moment des Verschwindens läfst sich sehr scharf beobachten. Kennt man in diesem Moment die Neigung des Spie-

gels $GH$ gegen die Horizontale, so hat man direct den Winkel $\theta$.

Als leuchtenden Punkt benutzte ich nun die Flamme einer Argand'schen Lampe; das erste constante Bild in der horizontalen Fläche $AC$ ist ebenso grofs, wie die Flamme, das zweite variable Bild dagegen, welches am höchsten Rande des Tropfenbildes erscheint, sehr klein wegen der Krümmung der freien Quecksilberoberfläche. Beide Bilder unterscheiden sich also von einander durch ihre Gröfse und das zweite durch dreimalige Reflexion entstandene Bild, ist auf dem dunklen Grunde des ebenfalls von $AC$ gespiegelten Spiegels $GH$ scharf zu sehen. Das Auge des Beobachters wurde so gestellt, dafs es mit der Mittellinie der Flamme und dem kleinen variabeln Bilde in eine Verticalebene fiel. Der Spiegel $GH$ war an einem Oertling'schen Goniometer befestigt, das der Berliner Universität gehört, und dessen Benutzung mir Hr. Prof. Magnus gütigst gestattet hatte.

Das Quecksilber befand sich in einem Apparate von ganz ähnlicher Construction wie Fig. 4 und 5 Taf. I, nur dafs man durch eine Planplatte von oben in den luftleeren Raum sehen konnte. Die Glasplatte $C$ (Fig. 4) war durch eine andere mit zwei Oeffnungen ersetzt, in welche ein Messinghahn, der zur Luftpumpe führte, und eine Barometerprobe eingekittet waren. Auf der Glasplatte stand dann ein oben und unten abgeschliffener niedriger Glascylinder luftdicht auf, der oben durch eine mattgeschliffene Glasplatte und eine Oertling'sche Planplatte geschlossen war. Auf der unteren Glasplatte, welche mit einer Dosenlibelle horizontal gestellt war, stand ein Glasdreifufs, der in Fig. 9 Taf. I in natürlicher Gröfse abgebildet ist. Oben trägt er ein kleines Glasschälchen $A$, dessen Rand eben geschliffen ist, so dafs eine auf ihn gelegte Planplatte ebenfalls horizontal steht. An einer Stelle $B$ ist der ebene Rand des Schälchens etwas ausgeschliffen, damit beim Evacuiren die zwischen Quecksilber und der Glaswand des Schälchens

befindliche Luft entweichen kann. Das Schälchen konnte daher leicht mit concentrirter Schwefelsäure und destillirtem Wasser gereinigt werden, und wurde dann mit reinem Quecksilber durch einen Trichter mit langem Glasfaden, (Fig. 2 Taf. I) fast gefüllt. Später, als ich die Reibung des Quecksilbers an den Wänden des Schälchens zu grofs fand, habe ich auf das Planglas *C* Quecksilbertropfen gelegt, und diese mit einem zweiten horizontal liegenden Planglase bedeckt. Dieses zweite Planglas lag dabei auf einem kleinen gläsernen Hufeisen, das in Fig. 10 Taf. I in natürlicher Gröfse dargestellt ist. An einem dünnen Glasfaden sind drei kleine Glaskugeln von gleicher Gröfse angeschmolzen, so dafs das obere Planglas mit dem unteren, als Tisch dienenden, parallel steht. Das blofse Auge unterscheidet schon ziemlich genau, ob die Kugeln gleich grofs sind und kleine Fehler lassen sich leicht durch Schleifen beseitigen. Da alles diefs von Glas war und leicht herausgenommen, gereinigt, und mit einer reinen Platinzange wieder hineingelegt werden konnte, so kam das reine Quecksilber mit keiner fremden Substanz, die es hätte verunreinigen können, in Berührung [1]). In dem Raume, der evacuirt werden konnte, befand sich noch ein kleines Gefäfs mit reiner concentrirter Schwefelsäure, um ihn trocken zu erhalten.

An dem Goniometer befanden sich zwei Fernröhre, die um die Axe des Instruments mefsbar gedreht werden konnten. Mit einem Quecksilberniveau wurde die Axe des Instruments genau horizontal und dann die beiden Fernröhre so eingestellt, dafs das vom Quecksilberniveau gespiegelte Fadenkreuz des einen von dem des anderen gedeckt wurde. Nachdem das Quecksilberniveau entfernt worden, konnte ein kleiner Stahlspiegel mit planparallelen Seiten an der

1) Es ist dabei freilich zu bemerken, dafs bei allen Versuchen im luftleeren Raume Fett in der Nähe war, mit dem die Glocken luftdicht auf die mattgeschliffenen Glasplatten aufgesetzt wurden, und dafs der Raum offenbar mit dem Dampfe dieses Fettes erfüllt war. Ich glaube jedoch nicht, dafs man nach meinen Versuchen diesen Fettdämpfen einen Einflufs auf die Veränderlichkeit von $a$ und $\theta$ zuschreiben kann.

Axe des Instruments befestigt, und so gestellt werden, dafs wieder das von ihm reflectirte Fadenkreuz des einen Fernrohrs auf das des anderen fiel. Dann stand der Stahlspiegel horizontal und konnte nun um einen Winkel mit der Axe gedreht werden, der sich an dem Verticalkreise des Instruments bis auf 0',25 ablesen liefs.

Obwohl der Dreifufs, (Fig. 9 Taf. I) geschliffen war, so stand die Planplatte *C* doch nicht ganz horizontal, zumal die durchbohrte Glasplatte, die den ganzen Apparat trug, nur mit einer Dosenlibelle horizontal gestellt war. Der Fehler, der hieraus entstand, erfordert eine kleine Correction, und diese wurde dadurch erhalten, dafs man das Bild einer Argand'schen Lampe einmal von der Platte *AC* (Fig. 9 Taf. I) in das Fernrohr reflectiren liefs, und dann von einer horizontalen Wasserfläche *C*. Die gemessene Verrückung des Fernrohrs war der doppelte Winkel, den die Planplatte mit der Horizontalen machte, und überstieg sehr selten 45'. Die Genauigkeit der einzelnen Beobachtungen von $\theta$ mag etwa 5' bei meinen Versuchen betragen haben; doch könnte man sie noch viel weiter treiben, wenn man das Bild der Argand'schen Lampe auf eine Linse von kurzer Brennweite fallen liefse, um einen kleineren leuchtenden Punkt zu erhalten und die vom Quecksilber reflectirten Bilder durch ein parallel mit sich selbst verschiebbares Fernrohr mit Fadenkreuz beobachtete.

Die Beobachtungen selbst, in freier Luft wie im luftleeren Raume haben nun aber durchaus keinen constanten Werth für den Winkel $\theta$ ergeben, sondern ebenfalls Aenderungen, wie sie die Constante $a$ zeigt, nur dafs sich der Winkel weit genauer bestimmen läfst. Zuweilen ist der Berührungskreis des Quecksilbers mit der oberen Platte nicht scharf begränzt, sondern zackig, und dann erscheinen mehrere kleinere Lampenbilder, die zu verschiedener Zeit verschwinden. Diese Beobachtungen wurden natürlich verworfen.

Obwohl alle Glasplatten auf dieselbe Weise mit concentrirter Schwefelsäure und destillirtem Wasser gereinigt und getrocknet waren, wie früher, so habe ich verschiedene

Werthe erhalten wenn dieselbe Platte zu verschiedenen Malen nach einander aufgelegt wurde, so daſs der Winkel durch die Art des Auflegens modificirt zu werden scheint. Ich habe dieſs bei Platten von verschiedenem Glase und auch bei frisch gespaltenen Gypsplatten gefunden, bei welchen letzteren man eine Verschiedenheit der Oberfläche doch nicht annehmen kann. Die angewandten Gypsplatten wurden mit polarisirtem und reflectirtem Lichte untersucht, und konnten als gleichmäſsig dick und eben angesehen werden. Es trat diese Verschiedenheit häufiger ein, wenn sich das Quecksilber in dem Schälchen als wenn es sich auf der Glasplatte befand, vielleicht weil in ersterem Falle die Reibung gröſser war. Manchmal wird der Winkel $\theta$ sogar so groſs, daſs die Einrichtung der Apparate ihn nach der Reflexionsmethode nicht mehr zu messen erlaubte.

An der Glasplatte die auch zu den Messungen mit der Interpolationsmethode benutzt worden war, und die sich in trockenem Raume bei gewöhnlichem Luftdruck befand, ergaben sich folgende Werthe für $\theta$ bei 17°,5 C.:

38° 17′ 39° 19′ 39° 49′,5 40° 2′,5.

Die Messungen folgten in Zwischenräumen von einigen Minuten auf einander, und das Quecksilber befand sich in dem Schälchen.

An einer frisch gespaltenen Gypsplatte wurde unter denselben Verhältnissen gefunden $\theta =$

42° 54′ 42° 37′ 42° 21′.

Nachdem sie von neuem aufgelegt war

40° 44′ 41° 41° 8′

Andere Messungen an einem Quecksilbertropfen von 3^gr^,2559 zwischen zwei horizontalen Planplatten, die um 2^mm^,384 von einander entfernt waren, ergaben folgende Zahlen: Die erste Columne giebt dabei die Zeit, vom Auflegen der Tropfen und der oberen Glasplatte an gerechnet, in Stunden, die zweite den beobachteten Werth von $\theta$, die dritte die Temperaturschwankungen und den Barometerstand $p$, da der Apparat nicht ganz dicht war.

| Zeit | $\theta$ | Temp. ° C. | Zeit | $\theta$ | Temp. ° C. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0h | 31° 4',5 | 20°,98 | Angestofsen | | |
| 1 | 32° 43' | | 46h,75 | 38° 41' | 24°,48 |
| 3 ,75 | 34° 39',5 | $p = 12^{mm},2$ | 47 ,75 | 41° 34' | |
| 9 | 35° 6',5 | | 49 | 42° 21' | |
| 13 | 38° 44' | $p = 30^{mm},4$ | 53 ,75 | 39° 1' | |
| 23 ,75 | 41° 8' | $p = 74^{mm}$ | 61 ,75 | 39° 42' | |
| 29 ,75 | 41° 42',5 | 22°,52 | 71 ,75 | 40° 7' | |
| 33 ,75 | 42° 3' | | | | |
| 46 ,25 | 42° 46' | | | | |

Dasselbe ergaben Messungen an Gypsplatten, von denen ich folgende anführe.

$p = 12^{mm}$

| Zeit | $\theta$ | Temp. ° C. |
|---|---|---|
| 0h | 48° 26' | 26°,4 |
| 9h | 39° 31' | |
| 19h | 40° 8' | |
| 20h | 39° 59' | 25°,9 |

Man sieht auch hier unregelmäfsige Aenderungen, die durch zufällige Erschütterungen im Hause oder durch Fahren auf der Strafse hervorgebracht seyn mögen. Im Allgemeinen zeigen meine zahlreichen Versuche, dafs der Winkel $\theta$ mit der Zeit zu wachsen scheint, bis eine zufällige Erschütterung ihn plötzlich ändert.

Im Allgemeinen schwankt $\theta$ zwischen 38° und 45° bei demselben Quecksilber und derselben Platte, mag diese letztere von verschiedenem Glas oder Gyps seyn, mag das Quecksilber frisch mit Chlorwasserstoffsäure und destillirtem Wasser gereinigt seyn oder nicht, und mag es mit Anwendung von Wärme getrocknet seyn oder nicht.

Bei einigen Versuchen wurde für $\theta$ auch ein bedeutend gröfserer Werth gefunden. So bei einer mit concentrirter Schwefelsäure und destillirtem Wasser gereinigten Glasplatte

| | |
|---|---|
| in trockner Luft | 57° 59' |
| nach dem Evacuiren | 52° 52' |
| nachdem der Apparat angestofsen | 47° 40' |
| und bald darauf wieder | 52° |

Dieselben Aenderungen und Unregelmäfsigkeiten ergaben kleine Tropfen. Bei diesen würde die spiegelnde Fläche *BC* (Fig. 8 Taf. I) zu klein gewesen seyn, und deshalb wurde die Glasplatte mit einem silbernen Spiegel belegt nach dem von Faraday [1]) beschriebenen Petitjean'schen Verfahren. Ein Theil der Belegung wurde dann mit Salpetersäure entfernt, und die Platte mit destillirtem Wasser, mit Alkohol, und wieder mit destillirtem Wasser gereinigt und getrocknet. Hier ergaben sich für Tropfen von gleicher Gröfse, die zu gleicher Zeit die Platte berührten, verschiedene Winkel, so z. B. fand ich bei einem Versuche, wo die einzelnen Tropfen $2^{mm},5$ Durchmesser hatten, für drei verschiedene Tropfen

$$\theta$$

$$27^\circ\,23' \quad 29^\circ\,51' \quad 31^\circ\,35'$$

und diese einzelnen Werthe änderten sich verschieden, indem sie gröfser wurden, ohne einen constanten Werth zu erreichen.

An benetzten Platten habe ich kein Verschwinden des zweiten reflectirten Bildes beobachten können, was mit der Theorie übereinstimmen würde, indem hier

$$\theta = 0^\circ$$

seyn mufs.

12.

Man sieht also, dafs der Winkel $\theta$ ebenso wie die Constante $a$ sich so schnell ändert, dafs eine genaue Bestimmung derselben nicht möglich ist, und ich glaube auch nachgewiesen zu haben, dafs die Aenderung nicht von einer Oxydation des Quecksilbers herrührt. Es modificiren dabei offenbar noch andere Kräfte diese Erscheinungen, so dafs kein Gleichgewichtszustand eintritt. Da aber die Theorie von diesem Gleichgewichtszustande ausgeht, so können die Erscheinungen des Experiments nicht mit der Theorie stimmen, und die genaueren Beobachtungen, wie z. B. die von Desains, bestätigen diefs eigentlich, der ja auch eine Aen-

1) *Faraday*, diese Ann. Bd. 101, S. 314.

derung der Constante $a$ bei demselben Quecksilber gefunden hat. Was den Winkel $\theta$ betrifft, so zeigt er zwar wie die Werthe

$$a = 2^{mm},5912 \quad \theta = 37^{0}\, 52'\, 33''$$

den Danger'schen Beobachtungen von der verschiedenen Höhe von Quecksilbermenisken in Glasröhren von verschiedener Weite genügen, aber er sagt selbst von diesen Werthen: »*qui m'ont paru satisfaire mieux que d'autres à l'ensemble des expériences de M. Danger*«, und führt schliesslich an, dafs die Constanten $a$ und $\theta$ bei verschiedenen Sorten Quecksilber von

$$2^{mm},55 \text{ bis } 2^{mm},61 \text{ und } 38^{0} \text{ bis } 45^{0}$$

variiren. Bei den von mir angewandten Methoden wurde $a$ unabhängig von $\theta$ bestimmt, und aus der Schnelligkeit mit der ich die Tropfendicke etc. messen konnte, erklärt sich auch, weshalb meine Versuche für $a$ im Mittel $2^{mm},8$ ergeben, einige sogar $2^{mm},9$, welche Werthe bedeutend von den früheren $a = 2^{mm},6$ abweichen. Da die Messungen an den grofsen Tropfen nicht so schnell dem Auflegen folgen konnten, wie bei den kleineren, so erklärt sich daraus, dafs ich auch hier für $a$ Werthe gefunden habe, die nahe 2,6 waren.

Ich habe es wegen dieser grofsen Veränderlichkeit capillarer Oberflächen beim Quecksilber daher auch für überflüssig gehalten Beobachtungen bei verschiedener Temperatur anzustellen, oder gar Temperaturcorrectionen an den gemessenen Werthen der Constanten anzubringen, da diese doch ganz unsicher seyn würden.

Wenn Beobachtungen von Quecksilberdepressionen in communicirenden Haarröhrchen constantere Resultate gegeben haben, so ist der Grund davon wohl in der gröfseren Reibung zu suchen, die scheinbar das Gleichgewicht herstellt. Würden zahlreichere Versuche unter denselben Bedingungen angestellt worden seyn, so würden diese auch verschiedene Werthe der Constanten ergeben haben.

Möglich bleibt es freilich, dafs an einem zufälligen Erschütterungen nicht so *ausgesetzten* Orte, wie sie eine grofse

Stadt darbietet, und auf besonderen Fundamenten wie bei einer Sternwarte, ein Gleichgewicht der capillaren Oberfläche eintritt. Vielleicht dafs dann diese räthselhafte Erscheinung ein Analogon zu der von W. Weber [1]) gefundenen der elastischen Nachwirkung bildet. Immer aber, glaube ich, werden Reibung und die Art und Weise, wie man das Quecksilber in die Gefäfse bringt, die Erscheinung so modificiren, dafs man für $a$ und $\theta$ nicht constante Werthe finden wird.

Wenn es auch nicht ein angenehmer Abschlufs einer Arbeit ist, dafs man sagen mufs, die Uebereinstimmung von Theorie und Beobachtung ist nicht nachzuweisen, so hoffe ich durch Veröffentlichung dieser Versuche doch manchem Anderen Zeit und Mühe zu ersparen, die dadurch auf unverhältnifsmäfsige Weise in Anspruch genommen werden.

Ich fühle mich verpflichtet am Schlusse dieser Abhandlung den HH. Professoren Neumann, Magnus und Dove, sowie Hrn. Geheimerath Mitscherlich für die Freundlichkeit, mit der dieselben mich mit ihrem Rathe und Apparaten unterstützt haben, öffentlich meinen Dank auszusprechen.

Berlin im Juni 1858.

1) W. Weber, Ueber die Elasticität der Seidenfäden, diese Annalen Bd. XXXIV, S. 247.

## II. *Ueber die Abhängigkeit der Tragkraft von der Gröfse der Berührungsfläche zwischen Magnet und Anker; von Julius Dub.*

---

Bei meiner Untersuchung über den Einflufs der Anker auf die Tragkraft der Elektromagnete [1]) machte ich die Beobachtung, dafs Anker von gleicher Länge nicht immer mit einer Kraft gehalten werden, die mit dem Durchmesser zunimmt, sondern dafs unter Umständen dünnere Anker mit viel gröfserer Kraft von dem Magneten getragen werden als dicke.

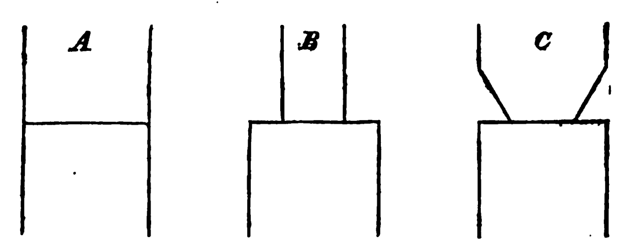
Diese so auffallende Erscheinung hat unter der Bedingung statt, dafs der Anker den Magneten unmittelbar berührt oder in *sehr geringer* Entfernung vom Magneten sich befindet.

Betrachten wir zunächst die geraden Stabelektromagnete, und denken uns ursprünglich die Polfläche von demselben Durchmesser wie Eisenkern und Anker selbst, so kann eine Aenderung der Tragkraft sowohl durch Verkleinerung der Polfläche des Magneten, als auch der des Ankers hervorgerufen werden. Beides hat im Ganzen dasselbe Resultat, dafs nämlich bei einer solchen Verkleinerung der Berührungsfläche die Tragkraft bis zu einer bestimmten Gränze *zunimmt*. Ueber diese Gränze hinaus nimmt alsdann die Tragkraft sehr schnell ab.

Die Verkleinerung der Polfläche kann entweder dadurch herbeigeführt werden, dafs der ursprüngliche Anker zugespitzt, oder dafs er seiner ganzen Länge nach von geringerem Durchmesser genommen wird. In dem ersten Falle ist wegen der nur wenig verringerten Masse die Zunahme der Tragkraft viel bedeutender als im zweiten, obschon auch hier noch eine Steigerung sich zeigt, wenn nicht etwa schon Sättigung hervortritt.

1) Diese Ann. Bd. 74, S. 465.

Zur Veranschaulichung der von mir unter den verschiedensten Bedingungen beobachteten Facta führe ich zwei Versuchsreihen an, aus denen das in Bezug auf die vorliegende Besprechung Nöthige hervorgeht. Ich habe bei der ersten dieser Reihen [1]) drei Anker von 6″ Länge durch einen 12″ langen 1″ dicken Magneten anziehen lassen und die Wirkung auf dieselben von unmittelbarer Berührung bis auf etwa $\frac{1}{2}$″ Entfernung geprüft. Die drei magnetischen Systeme stellen sich in den beistehenden Figuren dar.




Von den drei angewandten Ankern war einer ein Cylinder von 1″ Durchmesser, den wir mit *A* bezeichnen. *B* war ebenfalls ein 6″ langer Cylinder, aber von $\frac{1}{2}$″ Durchmesser, dagegen war der cylindrische Anker *C* von 1″ Durchmesser und an einem Ende conisch zugespitzt, so dafs die Fläche, mit welcher er den Magnetpol berührte, nur $\frac{1}{4}$″ Durchmesser hatte. Diese drei Anker geben folgende Anziehungskräfte:

I.

| Entfernung von d. Magnetpolfläche. | Anker *A* | Anker *B* | Anker *C* |
|---|---|---|---|
| 0 | 3,3 Pfd. | 4,8 Pfd. | 7 Pfd. |
| $\frac{1}{180}$″ | 1,1 | 1,4 | 2 |
| $\frac{1}{90}$ | 0,9 | 0,92 | 1,35 |
| $\frac{1}{60}$ | 0,71 | 0,65 | 0,93 |
| $\frac{1}{45}$ | 0,6 | 0,48 | 0,7 |
| $\frac{2}{45}$ | 0,38 | 0,23 | 0,3 |
| $\frac{3}{45}$ | 0,27 | 0,15 | 0,2 |

1) *Diese Ann.* Bd. 80, S. 503.

| Entfernung von d. Magnetpolfläche. | Anker *A* | Anker *B* | Anker *C* |
|---|---|---|---|
| $\frac{4}{45}$ | 0,19 | 0,11 | 0,13 |
| $\frac{5}{45}$ | 0,15 | 0,083 | 0,1 |
| $\frac{6}{45}$ | 0,12 | 0,072 | 0,08 |
| $\frac{7}{45}$ | 0,096 | 0,06 | 0,063 |
| $\frac{8}{45}$ | 0,08 | 0,05 | 0,055 |

Wir sehen, dafs der Anker *C*, der die kleinere Berührungsfläche bei derselben Masse wie *A* hat, bei der *Berührung* mit der gröfsten Kraft gehalten wird, und dafs der Anker *B*, der doch nur $\frac{1}{4}$ des Volumens von *A* hat, noch mit gröfserer Kraft getragen wird als *A*, weil seine Polfläche nur halb so grofsen Durchmesser als die des *A* hat. — Diese Verhältnisse ändern sich jedoch bei der Wirkung des Magneten auf die Anker in nicht unmittelbarer Berührung. Die Anziehung des *C* nimmt viel schneller ab als die von *A* und *B* mit der Zunahme der Entfernung vom Magnetpole, so dafs bei der gröfsten Entfernung von demselben *C* nur noch mit einer Kraft gehalten wird, welche von der des *B* wenig verschieden ist, während hier *A* viel stärker wirkt.

Hieran schliefsen sich die Versuche, bei denen der Durchmesser des Ankers noch den des Magneten übersteigt. Von den vielen in dieser Beziehung angestellten Versuchen führe ich die Reihe an, welche die Tragkraft des 12″ langen 1″ dicken Magneten mit 6″ langen Ankern von 2″ bis $\frac{1}{16}$″ Durchmesser bei gleichbleibender magnetischer Intensität giebt.

II.

| Durchmesser der Anker | 2″ | $1\frac{1}{2}$″ | 1″ | $\frac{12}{16}$″ | $\frac{9}{16}$″ | $\frac{6}{16}$″ | $\frac{8}{16}$″ | $\frac{2}{16}$″ | $\frac{1}{16}$″ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tragkraft | 4,4 | 3,7 | 3,3 | 3,9 | 4,4 | 4,8 | 2,7 | 2,2 | 0,36 |

Die Resultate der Versuche mit den Ankern von 2″, $1\frac{1}{2}$″ und 1″ Durchmesser zeigen, *dafs bei gleicher Gröfse der Berührungsfläche*, wie sie bei diesen drei Ankern vorhanden ist, *die Tragkraft mit der Masse des Ankers zunimmt.*

In Bezug auf die Resultate, welche die Tragkraft, d. h. die Anziehung in unmittelbarer Berührung von Magnet und Anker, giebt, sagt Müller in Freiburg: »Wie es kommt, dafs der kleineren Berührungsfläche die gröfsere Tragkraft zukommt, ist noch nicht gehörig ermittelt. Jedenfalls kann man bei gröfserer Berührungsfläche keine so innige Berührung, kein so genaues Anschliefsen hervorbringen, während aufserdem noch bei dickeren Ankern weit eher ein Abbrechen des Ankers stattfinden kann als bei dünneren [1].«

Müller spricht ferner das Bedauern aus, dafs keine Versuche über das Verhalten einer bis zur Kante oder zum Punkt verkleinerten Berührungsfläche angestellt sind.

Die nachfolgende Erklärung der Erscheinung wird auch über die Wirkung der Berührungsflächen solcher ins Extrem getriebenen Formen, welche nachträglich von mir untersucht sind, Aufschlufs geben. Zuvor mufs ich jedoch noch anderer aufgestellten Erklärungen dieser Thatsache Erwähnung thun.

Wenngleich die Bemerkung Müller's, dafs gröfsere Flächen eine nicht so innige Berührung als kleinere bieten, nicht unbegründet ist, so dient sie doch aus dem Grunde nicht zur Erklärung der vorliegenden Erscheinung, weil die Tragkraft nur bis zu einer bestimmten Gränze mit der Abnahme der Berührungsfläche zunimmt. Das sich an dieser Gränze zeigende Maximum erfordert eine um so gröfsere Fläche, je stärker der Magnet wird.

Was nun die Berührung zwischen Anker und Magnet betrifft, so haben alle meine Versuche gelehrt, und Keinem, der Abrifsversuche angestellt hat, wird es entgangen seyn, dafs bei allmähliger Belastung des Ankers stets, bevor derselbe vollständig abrifs, ein Kippen stattfand und der Anker dann immer nur noch am Rande in einem Punkte mit dem Magnetpole in Berührung war. Natürlich ist der Winkel, den die beiden Flächen mit einander bilden, meist nicht bedeutend und man bemerkt ihn erst, wenn man das Auge in dieselbe Ebene mit der Berührungsfläche bringt, in wel-

1) *Müller's Ber.* über die Fortschr. d. Phys. I, S. 494.

chem Falle man dann zwischen beiden Polflächen hindurchsehen kann.

Bilden nun zwei Polflächenpaare von verschiedenem Durchmesser denselben Winkel mit einander, so stehen natürlich bei den gröfseren Flächen die meisten Theile in gröfserer Entfernung von einander als bei den kleineren, und nur in diesem Sinne kann man sagen, die kleineren Polflächen gewähren bessere Berührung.

In neuester Zeit hat v. Feilitzsch eine Erklärung dieser Erscheinung der verschieden grofsen Berührungsflächen dahin gegeben, dafs er sie *die abstofsende Wirkung der Endflächen nennt*[1]). Er hat nämlich schon früher in diesen Annalen folgende Beobachtung veröffentlicht[2]):

»Von zwei genau gleich grofsen Platten aus gewöhnlichem Eisenblech wurde die eine horizontal an einem Waagebalken aufgehängt und tarirt. Diese Platte zu magnetisiren, diente eine flache Spirale von übersponnenem Kupferdraht, bestehend aus nur wenigen (40 bis 60) Windungen, 20$^{mm}$ hoch und 79$^{mm}$ im Durchmesser, die durch ein Platinzinkelement in Thätigkeit gesetzt wurde. Näherte ich die Spirale von unten conaxial und parallel zur Platte derselben an, so wurde die letztere angezogen und diese Anziehung fand bei fortgesetzter Annäherung statt bis die Entfernung der Platte von der Mitte der Spirale 13$^{mm}$ betrug. Von hier an hatte die Platte bei noch gröfserer Annäherung das Bestreben vor der Spirale zurückzuweichen und bei gröfseren Stromstärken sich an die Innenwände der Spirale anzulehnen. Sie wich aber auch dann normal zur Ebene der Spirale zurück, wenn sie so lange mit Gewichten beschwert wurde, bis das Ausweichen in horizontaler Richtung verhindert werden konnte. Wurde die Spirale noch mehr angenähert, bis sie die Platte umgab, so erwies sich in der Mitte der Spirale eine Stelle labilen Gleichgewichts für die Platte, denn bei weiterer geringer Hebung der Spirale wich die Platte nun nach unten aus und beharrte in

1) Encyclopädie d. Physik, Lief. III, §. 20, S. 171 und a. a. O.
2) Bd. 92, S. 539.

diesem Bestreben, bis sie sich in einem Abstand gleich 12ᵐᵐ unterhalb der Mitte der Spirale befand. Von hier aus wurde bei noch gröfserer Hebung der letzteren die Platte wieder gegen dieselbe, also nach oben gezogen. Befand sich nun die Platte in der untersten der beiden stabilen Gleichgewichtslagen und wurde ihr von unten her die andere Eisenplatte conaxial und parallel genähert, so wich die obere Platte (bei immer festgehaltener Spirale) in das Innere und über die Spirale hinaus zurück, so weit es die Bewegung des Waagebalkens nur immer erlaubte.«

»Der Versuch gelingt schon dann, wenn man zwei gleich grofse Eisenplatten in eine flache Spirale hält, das Ganze auf die hohe Kante stellt und mit den Fingern die Eisenplatten leicht gegen einander drückt. Sobald ein galvanischer Strom durch die Spirale gesandt wird, springen die Eisenplatten auseinander.«

In Bezug auf die vorn angegebenen Erscheinungen mit Ankern von verschieden grofsen Berührungsflächen sagt nun v. Feilitzsch [1]):

»Sicherlich liegt aber der tiefere Grund in der Thatsache, *dafs die im Allgemeinen zwischen Magnet und Anker wirkende Anziehungskraft beeinträchtigt wird durch eine Abstofsung, welche namentlich von den sich zunächst liegenden Flächen ausgeht.* Erstere Kraft ist im Allgemeinen stärker als letztere. Die letztere tritt aber allein hervor, wenn man die cylindrischen Eisenstäbe zu dünnen Platten verkürzt.«

Wenn v. Feilitzsch auf S. 145 sagt, dafs zwei senkrecht zu ihrer Ebene magnetisirte Platten sich umgekehrt verhalten wie zwei Eisencylinder, indem die befreundeten Pole der ersteren sich abstofsen, die der letzteren sich anziehen; so ist nicht klar, wie er beide Wirkungen vereinigt annehmen kann, sobald ein cylindrischer Anker einen Magneten berührt. Wenn Platten sich umgekehrt verhalten wie Cylinder, so stofsen die einen sich ab und die andern ziehen sich an; nach v. Feilitzsch aber soll in Cylindern die

1) *Karsten's* Encyclopädie 3. Lieferung §. 19, S. 149.

Kraft der Anziehung gröfser seyn als die der Abstofsung. Also Cylinder verhalten sich, wenn ich ihn recht verstehe, nicht umgekehrt wie die Platten, sondern in ihnen wirkt die *Abstofsung der sich zunächst liegenden Flächen zugleich* mit der *Anziehung* der ganzen Cylinder, *die eine Kraft beeinträchtigt die andere*, und es käme somit nur eine Differenz beider zur Wirkung.

Wenn diefs wirklich so wäre, dann müfste die *abstofsende* Kraft der Endflächen viel gröfser seyn als die anziehende der ganzen Cylinder, wie wir sogleich sehen werden.

Meine Versuche haben nämlich gezeigt, dafs die Tragkraft der stärkeren Cylinder, wenn sie einen ihrem Durchmesser gleichen Anker haben, geringer ist als die der schwächeren. So geben die drei Systeme von $\frac{1}{2}''$, 1'' und 2'' Durchmesser bei gleicher Stromstärke und Windungszahl folgende Tragkraft:

III.

Magnet und Anker

| | $\frac{1}{2}''$ dick | 1'' dick | 2'' dick |
|---|---|---|---|
| Tragkraft | 4,7 Pfd. | 3,27 Pfd. | 2,9 Pfd. |

Da es aber feststeht, dafs der in einem Eisenstabe erregte Magnetismus der Wurzel seines Durchmessers proportional ist, und der Magnetismus eines Kernes einen Anker von demselben Durchmesser stets eine ihm proportionale Kraft inducirt, wie diefs die Versuche bei der *Anziehung* beweisen; so hätte die *Tragkraft* des 1'' starken Magneten nicht 3,27 Pfd. sondern 9,4 Pfd. und die des 2'' dicken nicht 2,9 Pfd. sondern 18,8 Pfd. seyn müssen.

Läge nun der tiefere Grund dieser so bedeutenden Abweichung in der abstofsenden Wirkung der Endflächen, so müfste diese Wirkung bei dem 1'' dicken Systeme über 6 Pfd. und bei 2'' dicken sogar 16 Pfd. betragen. Diese bedeutenden Kräfte sind nun aber, nach v. Feilitzsch's Erklärung, nur die Differenzen zwischen der Abstofsung der $\frac{1}{2}''$, 1'' und 2'' grofsen Flächen, da ja bei der einen halben Zoll grofsen

Fläche die erhaltenen 4,7 Pfd. auch erst das Resultat der beiden sich gegenseitig beeinträchtigenden Kräfte sind.

Um mich nun von der Intensität der zwischen zwei Platten wirkenden Kraft zu überzeugen, habe ich das Experiment von v. Feilitzsch wiederholt. Es wurde eine flache Spirale von 13$^{mm}$ Höhe und 82$^{mm}$ inneren Durrhmesser angewandt, welche 40 Windungen mit Seide besponnenen Kupferdrahts von 1,5$^{mm}$ Durchmesser trug. Eine 1$^{mm}$ dicke Eisenplatte von 78$^{mm}$ Durchmesser wurde conaxial und parallel mit den Windungen der Spirale an einem Waagebalken mittelst dreier Seidenfäden aufgehängt und tarirt.

Als ich darauf durch die Spirale den Strom eines Platinzinkelementes gehen liefs, der die Nadel der Tangentenbussole auf 25° ablenkte, bemerkte ich in einer Entfernung der Eisenplatte von $\frac{1}{2}''$ über der Spirale keine Spur einer Wirkung, weder Anziehung noch Abstofsung. Auch als ich die Spirale bis dicht an die Platte heranbrachte, war nicht mit Entschiedenheit ein Ausschlag der Waage zu beobachten, obgleich eine geringe Anziehung vorhanden zu seyn schien. Bei gröfserer Empfindlichkeit der Waage wäre wohl der Ausschlag deutlicher hervorgetreten, allein die Waage war etwas träge durch das auf beiden Seiten aufgelegte Gewicht, welches nöthig war, einerseits um die grofse Beweglichkeit der Eisenplatte zu hindern, andererseits um mittelst desselben die Platte möglichst genau parallel zu stellen. Es standen nämlich auf der Eisenplatte zwei Gewichtsstücke von drei Loth, durch deren Verrückung auf der Platte ich dieselbe nach jeder beliebigen Seite senken konnte, indem die etwas elastischen Seidenfäden sich um so mehr dehnten, je näher ihnen eines der Gewichte stand. Ungeachtet dieser Belastung der Waage gab ein aufgelegtes Schrootkorn, deren 140 auf ein Loth gingen, doch einen bedeutenden Ausschlag. Mit der unter diesen Bedingungen vorhandenen Wirkung der Spirale war also keine Beobachtung möglich.

Ich nahm darauf zwei Grove'sche Elemente, so dafs die Ablenkung der Bussolennadel 41° betrug und sich in

dem ziemlich dicken Drahte Erwärmung bemerkbar machte. Bei diesem Strome fand ich bei einer Entfernung der Platte von 3$^{mm}$ bis 4$^{mm}$ vor der Endwindung der Spirale entschiedene Anziehung. Die Platte bewegte sich in die Spirale hinein bis zur nächsten Windung und legte sich an die Wand derselben.

Stellte ich nun die Spirale so, dafs die Eisenplatte möglichst genau in der Ebene des *mittleren* Querschnitts der Spirale hing und leitete dann den Strom durch dieselbe, so wurde die Platte gehoben oder gesenkt, je nachdem sie etwas über oder unter diesem Querschnitt gehangen hatte. Die Platte zeigte also immer das Bestreben sich nach dem nächsten Ende der Spirale zu begeben, ging aber nie über die Windungen hinaus.

Darauf wurde unter die Spirale eine zweite, der ersten gleiche, Platte gelegt, und die hängende so gestellt, dafs sie in geringer Entfernung von der zweiten ihr parallel und conaxial war. Als jetzt der galvanische Kreis geschlossen wurde, wich die hängende Platte vor der festen zurück, und zwar bei Hebung der festen Platte so lange bis diese selbst über der Spirale sich befand. Alsdann bewegte die hängende sich der festen zu. Diefs konnte durch die Anziehung der letzteren oder der Spiralwindungen bewirkt werden, oder vielmehr, es konnte die Summe oder die Differenz beider Wirkungen seyn, für den Fall, dafs die Kraft der festen Platte schwächer war als die Anziehung der Spiralwindungen. Als ich nun die feste Platte ebenso weit unter die Spirale legte, als sie bei dem letzten Versuche über derselben sich befunden hatte und nun die andere dicht über sie hängte, wich dieselbe wieder in die Spirale zurück wie früher, als keine zweite Platte vorhanden gewesen. Aus der Kraft mit der diefs geschah glaube ich jedoch schliefsen zu dürfen, dafs die feste Platte hier ebenfalls abstofsend gewirkt habe, dafs mithin die Erscheinung über der Spirale die Differenz beider Wirkungen gewesen.

Ich habe also unter keiner Bedingung Anziehung der

beiden Platten beobachtet; dagegen stiefsen sie sich entschieden ab, wenn sie einander innerhalb des Gewindes nahe waren.

Alle diese Erscheinungen gingen jedoch mit so geringer Energie von statten, dafs, obgleich der Strom sehr stark war, der Ausschlag an der Nadel der Waage nur wenig bemerkt werden konnte, und ein auf die entsprechende Seite gelegtes Schrootkorn denselben vollkommen compensirte. v. Feilitzsch konnte keine Messungen wegen des Anlehnens der Platte an die Spiralwand ausführen. Bei meinen Versuchen war dieses Hindernifs nicht in dem Grade vorhanden, wahrscheinlich weil meine Platte mehr belastet war; allein bei geringeren Gewichtsdifferenzen als $\frac{1}{120}$ Loth waren keine Unterschiede bemerkbar.

Woran es gelegen, dafs v. Feilitzsch, der doch nur *ein* galvanisches Element angewandt hat, noch ein Auseinanderspringen der mit den Fingern zusammengehaltenen Platten bemerkt, kann ich nicht erklären, wenn nicht die geringere Ebenheit der Platten die Ursache gewesen ist. Ich habe davon nichts wahrnehmen können und sah schon vor dem Versuch die Unmöglichkeit des Gelingens voraus, da die Adhäsion viel stärker wirken mufste als sich die Abstofsung vorher gezeigt hatte.

Wenn nun zwar die von v. Feilitzsch angestellten *Versuche* im Allgemeinen sich bestätigen, so habe ich doch nicht *den* Punkt bestätigt gefunden, der gerade die in Frage stehenden Erscheinungen erklären soll und den v. Feilitzsch aus seiner Theorie schliefst ohne ihn experimentell zu erweisen. Er sagt [1]:

*»Eine unmittelbare Folgerung aus der Theorie ist es nämlich, dafs ein eisenmagnetischer Querschnitt vor einem Magneten oder einem anderen ihm gleichen Querschnitt zurückweichen mufs, wenn beide einander die befreundeten Pole zukehren.«*

Um zu sehen, ob ein magnetischer Querschnitt ebenso von einem Magneten wie von einem anderen Querschnitt

1) Diese Ann. Bd. 92, S. 538.

abgestofsen würde, nahm ich einen 2" dicken 6" langen Eisenkern und brachte seine Polfläche in alle Lagen zu dem beweglichen Querschnitt, in denen sich vorher der zweite Querschnitt befunden hatte. Mit diesem Eisenkern habe ich aber in allen möglichen Stellungen zur magnetisirenden Spirale *Anziehung* erhalten, und zwar war dieselbe so bedeutend, dafs sie ungefähr das 200 fache der vorn beobachteten Abstofsung betrug. Es zeigte sich hier wie bei den Versuchen mit jedem anderen Anker, dafs die Anziehung in Bezug auf ihre Intensität sich nach der Stellung des Kernes zur Spirale richtete. Sie war stärker, wenn der Kern in die Spirale hineinreichte als wenn er sich unter derselben befand. Unter der günstigsten Bedingung wurde die Platte mit einer Kraft von 2 Loth gehalten.

Um mich zu überzeugen, ob nicht vielleicht gleicher Durchmesser der Eisenplatte und der Magnetfläche zu der vorausgesagten Abstofsung erforderlich wäre, was freilich nach v. Feilitzsch's Theorie nicht nothwendig ist, habe ich dem 2" dicken Eisenkern eine 1mm dicke Eisenplatte von 2" Durchmesser gegenüber gestellt; allein auch diese wurde unter allen Verhältnissen *angezogen.*

Da die vorliegende Auseinandersetzung nicht den Zweck hat, die von v. Feilitzsch entwickelte Theorie einer Prüfung zu unterwerfen, sondern nur ihre Anwendung auf den hier in Frage stehenden Fall zu erproben; so, glaube ich, werden die hier genannten Versuche hinreichen um zu zeigen, dafs die bei der Tragkraft beobachtete Erscheinung nicht in der abstofsenden Wirkung der Endflächen ihren Grund haben kann. Denn geben wir selbst zu, dafs die beiden äufsersten einander gegenüber gestellten Querschnitte zweier magnetisirter Eisenstäbe auch einander abstofsen, so kann doch nach dem vorstehenden Versuche die Abstofsung für diesen Fall nicht gröfser seyn als die zweier Querschnitte *allein.* Während aber zwei Magnetkerne bei der angewandten magnetisirenden Kraft mehrere Pfunde Tragkraft äufsern, betrug die Abstofsung zweier Platten etwa

$\frac{1}{100}$ der Kraft mit der ein 6" langer Eisenkern die *eine Platte* hielt.

Bevor ich nun zur Darlegung der Gründe schreite, welche nach meiner Meinung das fragliche Phänomen hat, muſs ich bemerken, daſs wegen der vielen Bedingungen, von denen die Erscheinung abhängig ist, besonders aber wegen der bis jetzt noch nicht festgestellten Gesetzmäſsigkeit einiger dieser Bedingungen, es nicht möglich ist, ein Gesetz aufzustellen, nach welchem jede einzelne in diesen Kreis fallende Beobachtung sich im Voraus genau bestimmen lieſse.

Unter den Gründen, welche die durch verschiedene Berührungsflächen bewirkten Abweichungen zwischen Tragkraft und Anziehung der Elektromagnete haben, steht der oben an, *daſs der Anker den Magneten niemals vollkommen berührt*, sondern daſs vor dem Abreiſsen die Ankerebene mit der Magnetebene stets einen Winkel bildet.

Setzen wir der Einfachheit wegen zunächst voraus, daſs, sobald der Anker kippt und also nur noch in einem Punkte den Magneten unmittelbar berührt, die Vertheilung des Magnetismus auf der ganzen Polfläche nicht geändert werde, so ergiebt sich daraus folgende Tragkraft zweier magnetischer Systeme, deren Durchmesser $d$ und $nd$ seyn mögen.

Der im Magneten und Anker freie Magnetismus ist der Wurzel der Durchmesser proportional, es muſs also die Tragkraft sich wie die Durchmesser, d. h. wie $1:n$ verhalten, wenn Anker und Magnet sich in allen Punkten vollständig berührten. Da nun aber, wie oben bemerkt, die Berührung nur in einem Punkte vorhanden ist, und die entfernter liegenden Punkte im Vergleich mit dem berührenden nur schwach wirken, so wird die Gröſse der Tragkraft besonders von dem in dem Berührungspunkte freien Magnetismus abhängen. Nun kann aber der in *einem Punkte* vorhandene Magnetismus nur um so geringer seyn, je gröſser die Polflächen sind. Da sich nämlich die Tragkraft der *ganzen* Flächen wie $1:n$, die Zahl der magnetischen Theile *dieser* Flächen aber wie $1:n^2$, und daher die Tragkraft

aus *diesem Grunde* in jedem Punkte umgekehrt wie die Anzahl der Punkte verhält; so mufs die Tragkraft in jedem einzelnen Punkte sich wie $1 : \frac{n}{n^2}$ d. h. wie $1 : \frac{1}{n}$ verhalten. Also:

»*Unter der Annahme, dafs durch die Berührung in einem Punkte sich die ursprüngliche Vertheilung des Magnetismus an der Polfläche nicht änderte, würde sich die Tragkraft zweier gleich langer Systeme umgekehrt wie ihre Durchmesser verhalten.*«

Die für den betrachteten Fall obwaltenden Gründe fallen weg, sobald man die *ganze* Ankerpolfläche in bestimmter Entfernung von der Magnetpolfläche hält. Wenngleich auch in *diesem* Falle die beiden Flächen nicht genau parallel liegen, so verschwindet doch die Abweichung von dem absoluten Parallelismus der Flächen gegen die Entfernung aller Theile von einander und mit ihr der Coëfficient $\frac{1}{n^2}$ in dem obigen Verhältnisse. *Daher verhält sich die Anziehung gerade wie die Durchmesser der Systeme,* was die Erfahrung lehrt. Diese allgemeine Betrachtung ist die Basis der Erklärung aller auf diesem Gebiete sich zeigenden Erscheinungen, obgleich das für die Tragkraft aus ihr hervorgehende Resultat, wegen der vielen zusammenwirkenden Umstände, durchaus nicht zur allgemeinen Geltung kommt. Es zeigt aber, dafs eine Abnahme der Tragkraft mit der Zunahme des Durchmessers der Polfläche durchaus in der Natur der Sache begründet ist.

Dafs nun aber die Tragkraft nicht absolut das umgekehrte Verhältnifs der Durchmesser der Magnete, sondern ein geringeres zeigt, hat darin seinen Grund, dafs durch die Berührung von Anker und Magnet in *einem Punkte* sich die Vertheilung des Magnetismus in der Polebene ändern mufs. Andererseits leuchtet ein, dafs diese gleichmäfsige Vertheilung in dem Grade mehr gestört wird, als der Winkel zwischen Magnet- und Ankerfläche wächst, weil durch die Entfernung der Theile von einander immer weniger Magnetismus in den übrigen Punkten gebunden wird. Der Mag-

netismus mufs sich also bei Vergröfserung des Winkels immer mehr in der Kante des Ankers und dem Berührungspunkte der Polfläche concentriren, und da die Anziehung in Berührung die auf geringe Entfernung so bedeutend überwiegt, so mufs der zunehmende Winkel die Tragkraft weniger vermindern, als die Concentrirung sie erhöht. Daher die bedeutende Abweichung von dem ausgesprochenen Verhältnifs. Ich habe aus diesem Grunde in vielen Fällen die Beobachtung gemacht, dafs ein Anker mit um so gröfserer Kraft gehalten wurde, je gröfser der Winkel war, den seine Polhöhe mit der des Magneten bildete. Dieser Fall trat immer dann ein, wenn der freie Magnetismus des Magnetpoles nicht sehr bedeutend war, so dafs in der in einem Punkte berührenden Kante des Ankers nicht Sättigung merklich werden konnte [1]). Dieselben Gründe, die für Systeme von gleichem Durchmesser des Ankers und Magneten gelten, veranlassen auch die Erscheinungen, welche Anker zeigen, deren Berührungsflächen verschiedene Durchmesser bei gleicher Magnetfläche haben.

Betrachten wir zunächst den Fall, wo ein und derselbe Magnet auf gerade Cylinder als Anker wirkt, welche geringeren Durchmesser haben als der Kern des Magneten. Die Versuchsreihe No. II. zeigt, dafs mit abnehmendem Durchmesser des Ankers und seiner Berührungsfläche die Anziehung bis zu einem bestimmten Punkte zunimmt. Der Grund dieser Erscheinung ist folgender.

Aus der Versuchsreihe No. I. geht hervor, dafs bei Anwendung verschieden dicker cylindrischer Anker die *Anziehung*, d. h. die Wirkung des Magneten auf einen *entfernten* Eisenstab, mit dem Durchmesser der Anker abnimmt. Da jedoch diese Abnahme erst dann den Durchmessern der Anker *proportional* ist, wenn mit ihnen zugleich die Durchmesser der Magnetkerne in demselben Verhältnifs abnehmen, so findet in dem Falle, wenn der Magnet derselbe bleibt, die Abnahme der Anziehung in geringerem Verhältnifs als die der Ankerdurchmesser statt. Diese

1) Diese Ann. Bd. 102, S. 215.

Abnahme der Anziehung ist von der Abnahme des in dem Anker erregten Magnetismus abhängig, sie mufs also auch stattfinden bei unmittelbarer Berührung, denn dieselbe Kraft erregt in einer geringeren Eisenmasse auch weniger Magnetismus. Es mufs also aus *diesem Grunde* die Tragkraft mit der Abnahme des Ankerdurchmessers geringer werden. Diese Verringerung ist verschieden je nach dem Verhältnifs des Durchmessers des Magneten zu dem des Ankers. In den von mir beobachteten Fällen wechselt die Anziehung zwischen den Verhältnissen 3:2 und 4:3 bei dem Verhältnisse der Ankerdurchmesser von 2:1.

Gesetzt nun das Verhältnifs *der Anziehung* wäre bei zwei Ankern von 1″ und ½″ Durchmesser, welche ein 1″ dicker Magnet anzieht, wie 3:2, so ist der in jedem Querschnitt des *Ankers erregte* Magnetismus wie $\sqrt{3}:\sqrt{2}=17:14$. Da nun aber bei dem 1″ starken Anker der Magnetismus $\sqrt{3}$ in jedem Querschnitt, also auch in der Polebene, auf eine viermal so grofse Fläche vertheilt ist, als bei dem ½″ dicken Anker, so wird hiernach die Intensität eines jeden Theilchens der Polfläche des ½″ dicken Ankers sich zu der des 1″ dicken *umgekehrt* wie $\sqrt{3}:4\sqrt{2}$ verhalten. Unter der vorn vorausgesetzten Bedingung, dafs beide Anker den Magneten nur in einem Punkte berühren, wäre also hiernach die Tragkraft des 1″ dicken zu dem ½″ dicken Anker etwa 17:56. Dieser, unter den einfachen Bedingungen angenommene Fall, wird nun noch aufser den vorn angenommenen Punkten dadurch modificirt, dafs, während der 1″ dicke Anker den Magneten von 1″ Durchmesser am Rande berührt, wo der stärkste Magnetismus ist, die Berührung bei einem dünneren Anker mehr nach der Mitte hin stattfindet. Aus diesem Grunde wird dann das Verhältnifs wieder herabgedrückt, so dafs die von mir gefundenen Tragkräfte z. B. bei 6″ langen Ankern sich wie 3,3:4,7, oder bei andern magnetischen Intensitäten wie 4,8:7, wie 6,8:10,4, wie 8,9:12,5 etc. verhalten [1]).

Nach dem bisher Entwickelten müfste nun die Tragkraft

1) Diese Ann. Bd. 74, S. 482.

mit der *Abnahme* des Durchmessers des Ankers und seiner Polebene regelmäfsig *zunehmen*. Nach der Lehre des magnetischen Sättigungszustandes, kann diefs aber nur so lange geschehen, bis die Sättigung mit dünner werdendem Anker in *dem* Maafse auftritt, dafs sie alle anderen Wirkungen neutralisirt. Von dieser Gränze an mufs dann eine schnelle Abnahme der Tragkraft sich zeigen. Hieraus erhellt, warum das Maximum der Tragkraft bei um so dickeren Ankern eintritt, je gröfser die Intensität des Magneten ist, weil ja die Sättigung bei um so dickeren Stäben bemerkbar wird, je gröfsere magnetisirende Kraft man anwendet.

Aus dem bis jetzt Entwickelten wird es leicht, alle übrigen auf diesen Punkt bezüglichen Erscheinungen zu erklären.

Vor allem wird es klar, weshalb ein Anker, dessen Berührungsfläche allein verkleinert wird, während sein Durchmesser derselbe bleibt, d. h. ein zugespitzter Anker, bis zu einer bestimmten Gränze noch gröfsere Tragkraft zeigen mufs als ein anderer, dessen ganze Masse mit der Berührungsfläche selbst verringert wird. Es folgt daraus, warum die drei vorn gezeichneten magnetischen Systeme Tragkräfte in dem Verhältnifs wie 3,3 : 4,8 : 7 Pfd. zeigen. In dem Anker *C* sind die günstigsten der eben entwickelten Bedingungen, nämlich grofse Masse mit kleiner Polfläche, vereinigt. Aus dem von Müller gefundenen Sättigungspunkte des weichen Eisens beantworten sich hiernach auch die von ihm gestellten Fragen, in Bezug auf eine bis zur Kante, oder zum Punkte verkleinerte Berührungsfläche. Eine solche Berührungsfläche mufs eine geringere Tragkraft zeigen als eine andere, sobald der wirkende Magnetismus so grofs wird, dafs sich in den in der Nähe des Punktes oder der Kante befindlichen Eisentheilen Sättigung bemerkbar macht. Diefs wird aber um so eher geschehen, je spitzer der Kantenwinkel, oder der des Conus ist, der die Spitze bildet. Meine Beobachtungen haben gelehrt, dafs die durch eine cylindrische Abrundung hervorgerufene Kante, und die durch eine Kugelfläche bewirkte Zuspitzung zu einem Punkte, die

günstigsten der in Frage stehenden Fälle darbieten, weil bei ihnen die in der Nähe der Kante oder des Punktes befindlichen Theile noch der Fläche des Magneten sehr nahe sind und merklich mit magnetisirt werden, so dafs nicht so schnell wie in den anderen Fällen Sättigung merklich werden kann.

Bei den Untersuchungen, welche von mir in Bezug auf die Länge der Elektromagnete angestellt worden sind [1]), machte ich die Probe, ob nicht eine sphäroïdal abgerundete Ankerpolfläche die Versuche erleichtern würde, weil für diesen Fall doch nothwendig immer dieselbe Berührung statthaben mufste. Es zeigte sich für *geringe* magnetische Intensitäten *dieselbe* Tragkraft wie bei einem ebenen Ankerpole, ein Beweis, dafs auch bei diesem die Berührung nur in einem Punkte stattfindet; allein sobald der Magnet gröfsere Intensität bekam, in dem vorliegenden Falle, sobald seine Länge eine bestimmte Gröfse überstiegen hatte, nahm mit einer solchen sphäroïdalen Polfläche die Anziehung wenig oder gar nicht mehr zu, während ich diese Gränze mit einer *ebenen* Polfläche bei meinen Versuchen nie beobachtet habe. Versuche mit einer Spitze können daher nicht die Intensität eines Magneten an einer bestimmten Stelle angeben, weil in dieser sogleich die Sättigung das Resultat abändern mufs. Die Versuche v. Kolke's an dem Plücker'schen grofsen Magneten [2]) geben daher kein genügendes Maafs für die Vertheilung des Magnetismus auf der Polfläche; noch weniger würde diese Methode zur Erforschung der elektromagnetischen Gesetze, wie dieser Physiker vorschlägt, Anwendung finden können. Der grofse Unterschied, zwischen den hiermit zusammenhängenden Versuchen v. Feilitzsch's über das Eindringen des Magnetismus in das Innere des weichen Eisens und den von v. Kolke gemachten Beobachtungen findet wohl zum Theil darin seine Erklärung, obgleich hier noch andere Ursachen mitwirken.

1) Diese Ann. Bd. 102, S. 199.
2) Diese Ann. Bd. 81, S. 351.

Bei Versuchen hinsichts der Tragkraft der Hufeisenelektromagnete fand ich cylindrische Anker vortheilhaft, wie auch solche, welche an jedem Pole ein sphäroïdales Eisenstück dem Magneten zur Berührung boten. Dafs ein parallelepipedischer Anker sich nicht so günstig zeigte, liegt nach meiner Meinung nicht in der abstofsenden Wirkung der berührenden Flächen, wie v. Feilitzsch sagt, sondern darin dafs dieser Anker vor dem Abreifsen erst abbricht und dann unvortheilhafte Berührung hat. Wäre v. Feilitzsch's Annahme der Grund der Erscheinung, so müfste doch diese Ursache noch mitwirken, wenn man die Kraft des Hufeisens bei einem zwischengelegten Blättchen Papier prüft; denn wenn die abstofsende Wirkung der Flächen in unmittelbarer Berührung so grofs wäre, wie sie nach den erhaltenen Abreifsversuchen sich berechnen läfst, so könnte sie doch bei einer Entfernung von einer Papierdicke nicht ganz verschwunden seyn. Bei einem zwischen gelegten Blatt Papier fand aber auch mit einem flachen Anker keine solche Abweichung wie bei der unmittelbaren Berührung statt.

Die Erscheinungen, welche durch die Form der Anker in Bezug auf die Tragkraft hervorgerufen werden, sind somit aus folgenden Gesichtspunkten zu beurtheilen.

1) Der cylindrische Anker berührt, bevor er abreifst, den Magnetpol nur in einem Punkte.
2) Die Intensität *jedes einzelnen Theilchens* der Polfläche eines Eisenstabes wächst mit der Verkleinerung dieser Fläche.
3) Dieses Wachsen der Intensität geht so lange fort, bis die eintretende Sättigung eine weitere Steigerung hindert.
4) Die Vertheilung des Magnetismus in der Polfläche von Magnet und Anker ändert sich, sobald die Berührungsflächen beider Theile nicht gleich grofs sind, oder sich diese nicht in allen Punkten berühren.

Berlin den 10. Juli 1858.

## III. *Fortgesetzte Beobachtungen über die elektrische Entladung; von Plücker.*

(Siehe Ann. Bd. CIII, S. 88 und 151; Bd. CIV, S. 113 und 622.)

---

**Ueber die Spectra der verschiedenen Gase, wenn durch dieselben bei starker Verdünnung die elektrische Entladung hindurchgeht.**

88. Ich habe, wie ich glaube zuerst, mit Bestimmtheit ausgesprochen, dafs die Lichterscheinung, welche die elektrische Entladung durch längere gasverdünnte Röhren begleitet, abgesehen von den besonderen Erscheinungen in der Nähe der beiden Elektroden, einzig und allein durch die in der Röhre zurückgebliebenen Gasspuren bedingt wird und dafs, bei der Schönheit und bei der grofsen Mannigfaltigkeit der Spectra für verschiedene Gase, diese Spectra ein neues charakteristisches Kennzeichen der Gase abgeben und, bei einer etwaigen chemischen Veränderung des Gases, die Natur dieser Veränderung sogleich erkennen lassen. Es schien mir eben hierin die Wichtigkeit des Gegenstandes zu liegen und der Weg für neue physikalisch-chemische Untersuchungen angedeutet.

89. Ich finde meine Auffassungsweise, dafs von einer Elektrode zur andern keine Metalltheilchen übergeführt werden, durch Hrn. Gassiot bestätigt [1]). Es geht Metall nur von der einzelnen Elektrode, der negativen, zu dem Theile der inneren Glaswandung, welcher dieselbe zunächst umgiebt und diese Ueberführung findet statt, aus welchem Metalle auch die Elektrode bestehen mag. Die umgebende Glaswand wird durch die Ablagerung des ungemein fein

1) *The minute particles of platinum are deposited in a lateral direction from the negative wire, and consequently in a different manner from what is described as occurring in the voltaic arc (De la Rive »Electricity« vol.* 11, *p.* 288) *so that the luminous appearence of discharge from the induction machine can in no way arise from the emanation of particles of the metal. Proceedings of the Royal Society, March* 4, 1858.)

zertheilten Metalls allmählich geschwärzt und, bei gröfserer Dicke der Ablagerung, bildet sich zuletzt ein schöner Metallspiegel. Bei geringerer Dicke erscheint Platin in Folge seiner grofsen Zertheilung blau, dem feinzertheilten Golde Faraday's, in der einen Nüance, ganz ähnlich [1]). Von übergeführtem Zink habe ich einen schönen Spiegel an dem einen Ende einer weiten Glasröhre, so weit die negative Zink-Elektrode hineinreichte gesehen. Dieser Spiegel schattirte sich an der Gränze des Undurchsichtigen nur durch Grau ab. *Wir könnten auf diesem Wege über die optischen Eigenschaften möglichst fein zertheilter Metalle eine neue Reihe von Versuchen machen.*

90. Um die unter den gewöhnlichen Verhältnissen unangenehme Schwärzung des Glases zu vermindern, können wir an die Stelle der gewöhnlich genommenen dünnen Drähte, die sich, wenn sie als negative Elektrode dienen, erwärmen und nach Umständen hell glühend werden, dickerer Drähte uns bedienen, die eine merkliche Erwärmung durch den Strom nicht erfahren. Die stärkere Ueberführung des Metalls der negativen Elektrode in dem Falle dünner Drähte hat ihren Grund, wie es scheint, theilweise auch in der gröfsern Erwärmung und nicht allein darin, dafs, bei der kleinern Oberfläche der dünnen Elektrode, die elektrischen Strömungen an derselben sich mehr concentriren.

Einen andern Versuch, der Schwärzung des Glases vorzubeugen, machte Hr. Geifsler, indem er die negative Platinelektrode mit einem engen Glasröhrchen umgab, das, noch eine kleine Strecke über das freie Drahtende hinaus, in den weitern Glascylinder hineinragte. Dann schwärzte sich nur die innere Wandung des dünnen Glasröhrchens, soweit die Elektrode reichte.

91. Dafs das Metall in den gasverdünnten Röhren nicht der Träger der elektrischen Entladung und demnach die Ursache der Lichterscheinung ist, davon erhalten wir auch

1) *Experimental Relations of Gold to light. Phil. Transact.* 1857, *p.* 145.

von anderer Seite her, in der folgenden Beobachtung, gewissermafsen eine Bestätigung. Drei verschiedene Röhren von einer früher (63) beschriebenen Form wurden bezüglich mit *reinem Wasserstoffgase*, mit *Arsenwasserstoffgas* und mit *Antimonwasserstoffgas* gefüllt und dann, so weit wie möglich, evacuirt. Der Lichtstrom in dem engen Theile der Röhre gab in allen drei Fällen das charakteristische, auf den ersten Blick wiederzuerkennende, Spectrum des Wasserstoffgases. Die beiden letztgenannten Gase hatten offenbar eine Zersetzung durch den elektrischen Strom erlitten: die durch diese Zersetzung sich ausscheidenden Metalle, Arsen und Antimon, lassen sich in dem Lichtstrome nicht mehr wiederfinden.

92. Bevor wir zur Analyse des Lichtes der verschiedenen Gas-Vacua übergehen, bedarf die Frage noch einer kurzen Erörterung, ob das absolute Vacuum dem elektrischen Strome den Durchgang verwehre und demnach, in demselben, zugleich mit dem Aufhören des Stromes, auch das Licht erlösche. Ein absolut leerer Raum ist eine Fiction, wie ein mathematisches Pendel, und die praktische Frage ist nur, ob wir in der Annäherung an ein solches Vacuum so weit gehen können, dafs durch das angenäherte Vacuum keine elektrische Entladung mehr hindurchgeht. Das Torricellische Vacuum, und namentlich dasjenige in solchen von Hrn. Cassella für Hrn. Gassiot angefertigten Röhren, welche die breiten Lichtwolken geben, ist offenbar vollkommener als das Gasvacuum in den verschiedenen Geifsler'schen Röhren, das mit Hülfe einer Quecksilber-Luftpumpe dargestellt wird und wobei eine Spannung von weniger als 1$^{mm}$ wohl nicht erreicht werden möchte. Auf meine Veranlassung hat Hr. Geifsler neuerdings auch seinerseits wieder in längern und weitern Röhren mit Sorgfalt Torricellische Luftvacua dargestellt. Die besten dieser Röhren lassen die directe Entladung des Ruhmkorff'schen Apparates anfänglich mit weifslichem Lichte zwar durch, die Entladung wird aber bald eine intermittirende und hört nach ein oder zwei Minuten ganz auf. Wenn man, nach

Analogie eines früher beschriebenen Versuches (73) sich eine Ansicht über den Vorgang in einer solchen Röhre zu bilden berechtigt ist, so müfste man annehmen, dafs das Sauerstoffgas der unmefsbar kleinen Menge von Luft, die zurückgeblieben ist, zur Elektrode gehe und das übrigbleibende Stickgas nicht mehr hinreiche, um Träger des Stromes zu seyn.

Ich theile die Ansicht, dafs zur Bildung des elektrischen Stromes ponderable Materie erforderlich ist; diese ist aber im Allgemeinen nicht, wie theilweise wenigstens beim Davy'schen Lichtbogen, in feinster Zertheiluug übergeführtes Metall oder Kohle, sondern irgend ein Gas [1]).

93. [Ich schalte hier noch eine Beobachtung ein, welche an einer jener Torricelli'schen Vacuumsröhren gemacht wurde. Nahe an ihren beiden Enden wurden Stanniolbelege angebracht, um inducirte Ströme durch dieselben hindurchzuleiten. (Vergleiche später 118). Nachdem der directe Strom nicht mehr durch die Röhre ging, liefs sich der inducirte Strom noch fortwährend hindurchleiten, ohne während längerer Zeit an Helligkeit zu verlieren. Als darauf die Drahtenden des Ruhmkorff'schen Apparates mit den beiden an den Enden der Röhre eingeschmolzenen Platindrähten wieder verbunden wurden, ging der directe Strom von Neuem hindurch, um jedoch bald wiederum zu erlö-

1) Die Ueberführuug der Materie der Elektroden im Lichtbogen von einer derselben zur andern ist seit Davy Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen. Die allgemeine Annahme war, dafs diese Ueberführung von der positiven zur negativen Elektrode statt habe. Hr. v. Breda wies aber nach, dafs dieselbe gleichzeitig auch den umgekehrten Weg, von der negativen zur positiven Elektrode, nehme. In den Geifsler'schen Röhren gehen die Metalltheilchen lediglich von der negativen Elektrode aus, ohne zur positiven zu gelangen. Hier scheinen Anomalien obzuwalten, denen ähnlich, die sich auf das Auftreten der Wärme an den beiden Elektroden beziehen (46). Versuche, die ich in neuester Zeit über die Entstehung des Lichtbogens in evacuirten Gaskugeln (unter der Einwirkung des Magneten) angestellt habe, und die ihre Stelle erst in der nächsten Mittheilung finden können, werden, wie ich glaube, Aufklärung über den fraglichen Gegenstand geben.

schen. Dasselbe Experiment konnte man beliebig oft wiederholen.]

94. Die meisten Gase erleiden in den Geifsler'schen Röhren, wenn der Strom hindurchgeht, Veränderungen, die sich schon durch die gleichzeitige Veränderung der Farbe dem Auge unmittelbar kund geben. Diese Veränderungen sind oft plötzliche, namentlich dann, wenn der Strom durch den Magneten concentrirt wird; oft finden sie ganz allmählich statt. Dabei erleidet das Gas eine Zersetzung oder das Gas selbst oder Bestandtheile desselben, — es ist nicht zu vergessen, dafs es sich hierbei nur um unmefsbare Spuren handelt — gehen mit der Elektrode Verbindungen ein. Ich führe in dieser Beziehung ein merkwürdiges Beispiel an. Hr. Geifsler hatte beobachtet, dafs Röhren die Spuren von schweflicher Säure enthielten durch den elektrischen Strom sich in merkwürdiger Weise änderten. Ich hatte früher schon gesehen, wie ein, wahrscheinlich weniger vollkommenes, Vacuum derselben Säure, als der elektrische Strom unter der Einwirkung des Magneten hindurchging, sich plötzlich änderte (16). Hier war die Aenderung eine continuirliche und langsame. Die neue von mir beobachtete Röhre war 400$^{mm}$ lang und 25$^{mm}$ weit. Sie zeigte ursprünglich feine schöne Schichtung in violettem Lichte, von den übrigen bekannten Erscheinungen begleitet. Während der Ruhmkorff'sche Apparat mehrere Minuten lang durch die Röhre entladen wurde, entfärbte sich allmählich das violette Licht und die ganze Erscheinung änderte sich. Diese erhielt nach längerer Zeit ein stabiles Ansehen, indem die Röhre zuletzt sich gerade so verhielt, wie die schönsten Röhren des Hrn. Gassiot (118): es hatte sich, nachem die schwefliche Säure vollständig verschwunden war, ein Toricellisches Luftvacuum, wenn dieser Ausdruck hier gestattet ist, gebildet. Das Licht um den negativen Pol war durch einen breiten dunkeln Raum von den weifsen breiten Lichtwolken getrennt. Diese erstreckten sich bis zu der positiven Elektrode und jede derselben war hell weifs begränzt, nach der negativen Elektrode hin und nach der

positiven hin ins Graue schattirt. Wenn die Röhre an ihrer dunkeln Stelle nahe der negativen Elektrode mit einem schwachen Hufeisenmagnet berührt wird, so wird das System der weiſsen Wolken weiter in den dunkeln Raum hineingezogen: eine schöne Erscheinung, die ich bei Hrn. Gassiot gesehen hatte, die ich aber bis dahin an keiner der Geiſs'ler'schen Röhren beobachten konnte. Als ich diejenige Stelle der Röhre, wo die erste Wolke an den dunkeln Raum gränzte, mit zwei Fingern berührte, wurden die sämmtlichen Wolken nach dem positiven Pole hin zurückgedrängt, also Abstoſsung, wo im früheren Falle Anziehung, und die ganze Erscheinung wurde stabiler. Dann hatte die Röhre das Aussehen der Fig. 1 Taf. II.

95. Derselbe Versuch gelang mit allen solchen Röhren, nur daſs alle Röhren, nach der Veränderung, nicht mehr ganz dasselbe Aussehen hatten. Statt der zollbreiten weiſsen Wolken trat oft, wie es überhaupt bei dem Torricellischen Luftvacuum der Fall ist, eine viel engere Schichtung des weiſsen Lichtes auf, und in einem Falle war das Licht sogar röthlich, wie es dem Stickstoffgase entspricht, und wie ich es bei Hrn. Gassiot allmählich werden sah, als er durch ein sinnreiches Mittel ganz allmählich Spuren von Luft hinzutreten lieſs. Es erscheint hiernach gewiſs, daſs in den verschiedenen schweflige-Säuregas-Vacua mehr oder weniger Luftspuren, am meisten in dem letztgenannten Falle, verblieben waren.

Wir haben vielleicht im schwefligsauren Gase, wenn wir dasselbe ganz luftfrei und vollkommen trocken anwenden, das beste Mittel dem absoluten Vacuum uns möglichst zu nähern.

96. Bemerkenswerth scheint mir noch die folgende Beobachtung. Als die Enden der cylindrischen Röhre, in welchen die Platin-Elektroden eingeschmolzen waren, über einer Spiritusflamme erwärmt wurden, stellte sich sogleich die ursprüngliche Erscheinung der schönen Schichtung im violetten Lichte wieder her. Die schweflige Säure hatte sich durch Wiedervereinigung ihrer Bestandtheile von Neuem

gebildet. Diese hatten sich (vielleicht beide) mit Platin in wenig stabiler Weise verbunden und durch Einwirkung der Wärme von diesem wieder getrennt.

Der durchgehende Strom stellte hierauf die weiſse Wolkenschichtung wieder her durch allmähliche Zersetzung der schweflichen Säure. Sie konnte durch Erwärmung in gleicher Weise wie zuerst wieder hervorgerufen werden und so stellte sich die doppelte Erscheinung alternirend einige Male wieder her, nahm dabei aber an Schönheit allmählich ab.

97. Nach dem Vorstehenden scheint mir als erwiesen zu betrachten, daſs, bei der elektrischen Entladung durch Röhren, die ursprünglich mit irgend einem Gase gefüllt waren und in Folge der Evacuirung nur noch Spuren dieses Gases enthalten, das diese Entladung begleitende Licht von dem Metalle der Elektroden ganz unabhängig ist, und andererseits im absolut leeren Raume keine Entladung stattfindet und demnach kein Licht auftritt. Somit gelangen wir zu dem Schlusse, daſs das Licht des Entladungsstromes überhaupt und insbesondere das entsprechende Spectrum in solchen Gasvacua einzig und allein von den zurückgebliebenen Gasspuren bedingt und deshalb für das jedesmalige Gas charakteristisch ist. Für meine definitiven Bestimmungen wählte ich zuerst Wasserstoffgas, Stickstoffgas und Kohlensäure und erhielt für diese drei Gase vollkommen bestimmte, constante, von einander durchaus verschiedene Spectra. Es ist zwar unmöglich in der Abbildung solcher Spectra die ursprünglichen Farben auch entfernt nur wiederzugeben, und das wird noch dadurch erschwert, daſs einzelne Stellen der Spectra durch ihre Lichtintensität so ungemein stark hervortreten; aber für Denjenigen, der die Erscheinung nur einmal gesehen hat, ist in einer solchen ein treues Bild der Erscheinung niedergelegt, das vollkommen ausreicht, um in späteren Fällen einen Vergleich anstelleln zu können.

98. Es kommt bei der bildlichen Darstellung ferner noch störend hinzu, daſs die Umstände, welche überhaupt

das subjective Urtheil über Farbe bestimmen, sehr complicirter Art sind und dafs ein solches Urtheil dann namentlich alle Bedeutung verliert, wenn lichtärmere Stellen von hellen Farbentönen begränzt werden. Der Eindruck, den viele der schönen Gasspectra auf das Auge machen, ist ein solcher, dafs er mit dem Grundsatze der Farbenlehre in Widerspruch steht, — damit nämlich, dafs die Farbe des Lichtes von der Wellenlänge abhängt, wonach, für ein gegebenes Prisma, gleich stark gebrochenes Licht unter *allen* Verhältnissen dieselbe Farbe haben mufs. Ich führe in dieser Beziehung das bereits vorläufig beschriebene Spectrum des (unreinen?) Fluor-Borgases an (71), in dem schönes Violett auf einen Raum von grüner freilich etwas verwaschener Farbe unmittelbar folgt. Wenn die blaue Farbe wirklich ganz fehlte, wie es bei anderen Gasen der Fall ist, so müfste das Violette, nach der Seite des Rothen hin, durch eine schwarze Stelle begränzt seyn. Es scheint am natürlichsten anzunehmen, dafs ein schwaches Blau in dem Spectrum vorhanden sey, dasselbe aber durch ein subjectives Gelb, der Complementarfarbe des anliegenden, besonders hellen Violetts, für das Auge in Grün sich verwandele. Immerhin aber erschien es mir wünschenswerth, durch einen directen Versuch den obigen Grundsatz auch für unsere elektrische Gasspectra zu bestätigen.

99. Zur Herstellung solcher Spectra überhaupt wandte ich das früher (69) bereits beschriebene Verfahren mit einigen Modificationen an. Der leuchtende elektrische Entladungsstrom wurde in Thermometerröhren concentrirt, deren inneren Durchmesser für die verschiedenen untersuchten Gase wenig von einander abwichen und etwa 0,6$^{mm}$ betrugen. (Ein ins Innere einer solchen Röhre gebrachter Quecksilberfaden von 155$^{mm}$ wog 667$^{mgr}$,7 was für den inneren kreisförmigen Durchschnitt der Röhre jenen Durchmesser giebt.) Die Form der vollständigen einzelnen Gasröhre bezeichnet die Fig. 2 Taf. II, so wie auch die Art, wie solche Röhren paarweise (auf einem Brettchen) so verbunden werden können, dafs die engen Theile beider (an den Stellen,

wo sie um etwas mehr als 90° umgebogen sind) zusammenstofsen und beide genau gleichgerichtet sind. (Der in der Figur hinzugefügte Glashahn bezieht sich auf einen späteren Versuch.) Bei der gleichzeitigen Durchleitung des Stromes durch ein solches System zweier verschiedenen Glasröhren zeigt sich in den engen Theilen derselben ein geradliniger Lichtfaden, der nur in der Mitte unterbrochen ist und halb dem einen, halb dem anderen Gase entspricht. Wie verschieden die Spectra der beiden Gase auch seyn mochten, ein Streifen von einer beliebigen Farbe in dem einen Spectrum setzte sich in dem anderen, wenn er in demselben nicht ganz erlosch, in gerader Linie fort, wobei im Allgemeinen seine Lichtstärke sich änderte.

100. Zur Beobachtung der Spectra bediente ich mich eines Fraunhofer'schen Fernrohres, das in einer Entfernung von 4 bis 5$^m$ von der verticalen Lichtlinie in der Röhre aufgestellt war. Das Flintgas-Prisma, mit einem brechenden Winkel von 45°, war unmittelbar vor dem Objectiv, das 15 pariser Linien Oeffnung hatte, befestigt. Die Vergröfserung durch das Ocular war so gewählt, dafs eine stärkere Vergröfserung keine neue feinen Linien mehr erkennen liefs und nur die Lichtstärke verminderte.

Die in der vorigen Nummer beschriebene Zusammenstellung zweier Glasröhren hat noch eine zweite Anwendung. Richtet man nämlich das Fernrohr auf diejenige Stelle, wo die beiden engen Röhren zusammenstofsen, so sieht man gleichzeitig die Spectra der beiden verschiedenen Gase und kann diese Spectra mit einander vergleichen und die gegenseitigen Dimensionen der einzelnen Theile derselben bestimmen. Das Spectrum des Wasserstoffgases scheint mir, seiner besonderen Beschaffenheit wegen, bisher als das geeignetste, um bei dieser Vergleichung als Anhaltepunkt zu dienen.

101. Die Röhren, die ich zuerst untersuchte, waren ursprünglich mit Wasserstoffgas, Stickgas und Kohlensäure gefüllt und gaben, so viel als möglich evacuirt, charakteristische, ganz und gar von einander verschiedene, schöne

Spectra. Ich beschränke mich hier auf bloſse Andeutungen über diese und die bisher beobachteten Spectra, eine genauere Beschreibung mit bildlicher Darstellung mir vorbehaltend [1]).

102. Im Spectrum des *Wasserstoffgases* concentrirt sich fast das ganze Licht auf drei Streifen, einen blendend rothen am äuſsersten Ende des Spectrums, einen schönen grünlich blauen und endlich einen weniger hellen, violetten, dessen Abstand von dem grünlich blauen etwa ein Drittel weniger betrug als der Abstand dieses Streifens von dem blendend rothen. In der engen Röhre erscheint der elektrische Lichtstrom *roth.*

103. Im Spectrum des *Stickgases* sind alle Farben schön, keine derselben ist verwaschen, wie in den breiten Räumen, die zwischen den hellen Streifen des Wasserstoff-Spectrums liegen. In dem Raume des Rothen, Orange und Gelben finden sich 15 dunkelgraue feine Linien, in fast gleichem Abstande von einander. Von diesen kommen sechs auf Orange und Gelb. Diese beide Farben sind schön; vom Orange angerechnet, ist das Rothe ins Braune schattirt, wird aber nach dem Ende des Spectrums hin, das sich über den blendend rothen Streifen des Wasserstoffgases hinauszieht, heller und reiner. Von dem Gelben ist ein breiterer grüner Raum durch einen schmalen schwarzen Streifen getrennt; der gröſsere Theil dieses Raumes erscheint von dem schwarzen Streifen an gerechnet, schwarz schattirt. Für ein schärferes Auge löſst sich indeſs diese Schattirung in sehr feine schwarze Linien auf, die wiederum gleich weit von einander abstehen, aber einander näher liegen, als die früher erwähnten Streifen im Rothen, Orange und Gelben. Der übrige grüne Raum ist noch mehrmals abgetheilt. An das Grüne stoſsen zwei schöne hellblaue Streifen, die unter einander und von dem Grünen durch schmale schwarze Streifen scharf begränzt sind. Das blau- und roth-violette Ende des Spectrums bilden neun scharf begränzte violette Streifen, die mit dunkeln abwechseln. Jene haben ver-

1) Bei der Aufnahme der verschiedenen Spectra haben mich die Studirenden, Hr. Lieck und Hr. Dronke, unterstützt.

schiedene Helligkeit, diese erscheinen theils dunkel violett, theils schwarz. Der vierte und fünfte helle Streifen, durch einen schwarzen getrennt, haben das meiste Licht, die vier folgenden treten weniger hervor, jedoch der letzte, eine scharfe Gränze des ganzen Spectrums bildend, am meisten. Das Licht des Entladungsstromes in der engen Röhre ist *gelbroth*.

104. In dem Spectrum der *Kohlensäure* (siehe die 115. Nummer) erscheint der helle Theil durch sechs scharf begränzte helle Streifen in fünf Räume getheilt, von welchen die beiden ersten gleiche Breite haben, der dritte und namentlich die beiden letzten etwas breiter sind. Der erste der sechs Streifen befindet sich an der äufsersten Gränze des Rothen, der zweite ist röthlich orange, der dritte grünlich gelb, der vierte grün, der fünfte blau und der letzte violett. Die zwei ersten Räume werden beide durch schmale schwarzgraue Streifen, von denen jedesmal zwei an den hellen Streifen anliegen, in drei gleichbreite Unterabtheilungen getheilt. Der erste Raum ist braunroth, der zweite schmutzig orange und gelb. Der dritte und vierte Raum sind etwas verwaschen grün und durch Schattirungen mehrfach abgetheilt, der fünfte Raum ist ein ganz verwaschener und in zwei gleiche Theile getheilt, die von der rothen Seite her nach der violetten hin abschattirt sind. Nach dem zuletzt angeführten violetten Streifen kommt noch ein dunklerer Theil des Spectrums, so breit etwa wie der rothgelbe Theil desselben. In diesem dunkleren Theile werden durch drei scharf hervortretende violette Streifen, deren Breite von derselben Ordnung ist, als die Breite der früheren sechs Streifen, und von denen der letzte die sichtbare Gränze des Spectrums bildet, drei Räume bestimmt. Der erste dieser drei Räume, welcher an den obigen sechs hellen Streifen anstöfst, ist etwas breiter als der dritte, beide sind absolut schwarz; der zweite mittlere Raum ist etwa so breit als diese beiden zusammen und ganz dunkel violett.

Der erste Streifen, im ersten Augenblick besonders glänzend roth, verlor, nachdem der Strom längere Zeit durch die Röhre gegangen war, fast seine ganze Helligkeit (115).

Das Licht des galvanischen Stromes in der engen Röhre war *grünlich weifs.*

105. Nachdem die Spectra der drei genannten Gase genau bestimmt und aufgenommen worden waren, wurde die in der zweiten Figur dargestellte Doppelröhre mit zwei verschiedenen Gasen, mit Kohlensäure und Wasserstoff, gefüllt und dann möglichst evacuirt. Die Gase die ursprünglich von einander getrennt waren, konnten durch einen Hahn in Verbindung gesetzt werden. Dieses geschah, während der Strom gleichzeitig durch beide Röhren hindurchging, durch die eine mit grünlich weifsem, durch die andere mit rothem Lichte, und das Spectrum des einen Gases, der Kohlensäure, durch das Fernrohr mit dem Prisma beobachtet wurde. Gleich nachdem der Hahn geöffnet worden war, sah man eine blendend rothe Linie anfänglich blofs von Zeit zu Zeit an der Gränze des Spectrums aufflackern und bald nachher ihre Stelle behaupten. Es war dieses der rothe Streifen des Wasserstoffgases. Die Farbe des Lichtes in den beiden engen Röhren war dieselbe, die beiden Spectra waren constant und einander gleich geworden.

Wenn in einer Röhre überhaupt zwei verschiedene Gase mechanisch gemengt sind, so sieht man deutlich, wenn man die beiden Spectra der einzelnen Gase kennt, wie *die Spectra dieser Gase in dem Spectrum des gemengten Gases sich überlagern.*

106. Es wurde darauf eine einzelne Röhre mit *Ammoniakgas* gefüllt und evacuirt. Das Spectrum war augenfällig dasjenige, *das aus einer Ueberlagerung der beiden Spectra für Wasserstoffgas und Stickgas sich ergiebt. Das Ammoniakgas war augenblicklich in seine Bestandtheile zerfallen, es war nicht möglich gewesen, das Spectrum des zusammengesetzten Gases zu erhalten.*

107. Vor Allem mufste nun die Bestimmung und Aufnahme des *Sauerstoff*-Spectrums wünschenswerth erscheinen. Aber hierbei stiefs ich auf neue und unerwartete Schwierigkeiten, so dafs es mir bis jetzt noch nicht gelungen, eine vollständige Anschauung von diesem Spectrum zu gewinnen. Darum beschränke ich mich einstweilen darauf,

hier nur zweier schmaler, glänzender Streifen zu erwähnen, von welchen der eine die Gränze des Spectrums bildet und der andere schon in das Orange spielt. Der Raum zwischen den beiden Streifen ist dunkel braun. Die rothe Gränze des Sauerstoff-Spectrums reicht etwas über diejenige des Wasserstoff-Spectrums hinaus, wonach denn auch die blendend hellen Gränzstreifen nicht zusammenfallen.

Die oben erwähnte Schwierigkeit in der Feststellung des Spectrums für Sauerstoff liegt aber in dem langsamen Verschwinden des freien Gases, das sich mit dem Platin der negativen Elektrode verbindet. Dafs eine solche Verbindung wirklich stattfindet, ist nicht nur aus der Veränderung des Spectrums abzuleiten, sondern folgt unmittelbar schon daraus, dafs das gebildete *Platinoxyd*, fein zertheilt und mit rothgelber Farbe, auf die umgebende innere Glaswand sich absetzt, wobei es zugleich im reflectirten Lichte in schöner Weise die Farben der Newton'schen Ringe zeigt, während, wenn die Röhre Spuren von Wasserstoffgas oder Stickgas enthält, das *rein metallische* Platin zur Glaswand übergeführt wird.

108. Die Farbe des elektrischen Lichtstromes in der engen Röhre war anfänglich roth, ging durch das Fleischfarbige ins Grüne, und dann durchs Blaue ins röthlich Violette.

Es würde von ganz besonderem Interesse seyn, durch eine sorgfältige Beobachtung des Sauerstoff-Spectrums festzustellen, in welcher Aufeinanderfolge die einzelnen prismatischen Farben verschwinden, während der elektrische Lichtstrom aus dem Grunde langsam erlischt, dafs er, beim allmählichen Fortgehen des Sauerstoffgases, keine hinreichende Menge von ponderabler Materie mehr findet, die ihm als Träger dienen könnte. Die obige Farbenscale, die das Licht in der engen Röhre durchmacht, scheint uns zu dem Schlusse zu berechtigen, dafs zuerst die *weniger brechbaren* Strahlen wegfallen und allerdings sieht man auch zuerst die beiden glänzend rothen Streifen des Spectrums erblassen und vielleicht ganz verschwinden. Um aber die Erscheinung vollständig zu beobachten, müssen ganz beson-

dere Vorsichtsmaſsregeln genommen werden, um das Sauerstoffgas absolut rein zu erhalten.

**109.** Denn, wenn auch nur die kleinste Menge von einem anderen Gase dem Sauerstoffgase beigemengt ist, so wird sich das beigemengte Gas in demselben Maaſse mehr in dem Spectrum des Sauerstoffgases geltend machen, als das letztgenannte Gas fortgeht. Aus diesem Grunde muſsten zwei Röhren als unbrauchbar zu definitiven Bestimmungen verworfen werden: in beiden konnte man die Art des beigemengten Gases mit Bestimmtheit angeben. In dem ersten Falle, auf den die obigen Angaben sich beziehen, trat das oben beschriebene Spectrum der Kohlensäure immer mehr hervor und, wie befremdend dieſs auch anfänglich erscheinen mochte, die befriedigende Erklärung fand sich bald darin, daſs durch denselben Evacuirungs-Apparat (vermittelst Quecksilber) unmittelbar vorher Kohlenoxydgas (was hier, nach (115), der Kohlensäure gleichkommt) evacuirt worden war. In der zweiten Röhre machte sich das Spectrum des Stickstoffgases kenntlich; auch sie muſste verworfen werden, weil dem Sauerstoffgase offenbar Luft beigemengt war.

**110.** Ich habe bereits früher (73) in dem Erlöschen des elektrischen Stromes im Sauerstoffgase einen Beweis dafür gesehen, daſs im absolut leeren Raum, den wir nur mehr oder weniger annähernd darstellen können, kein Strom bestehen kann. Wir können hier noch hinzufügen, daſs ein elektrischer Strom im luftleeren Raume jedenfalls nicht leuchtend seyn kann; denn, wenn dieses der Fall wäre, so müſste das *Spectrum des leeren Raumes* in den verschiedenen Gasspectra sich wiederfinden. Diese Spectra haben aber nichts Gemeinsames.

**111.** Es wurde hierauf versucht das Spectrum des *Stickoxydgases* zu bestimmen. Aber vergeblich: eine Stickoxydröhre gab das Spectrum des Stickgases selbst, mit einer Modification die offenbar reinem Sauerstoffgase zuzuschreiben war und die sich namentlich durch einen glänzenden Streifen nahe am Ende des Rothen und darin kundgab, daſs das bräunliche Roth an der Gränze des Orange ein helles Roth wurde. Die feinen charakteristischen Linien im Ro-

then, Orange und Gelben behielten ihre ganze Schärfe; nur die äufsersten, welche der helle Streifen theilweise überlagerte, waren verschwunden, so dafs von solchen Linien, zwischen dem hinzugetretenen hellen Streifen und der Gränze des Orange, nur noch sechs übrig blieben. Allmählich erlosch der glänzend rothe Streifen, und es stellte sich im Ganzen das reine Stickgas-Spectrum her mit einer Pracht, in der ich es bis dahin nicht gesehen hatte.

Das Stickstoffoxydgas, in einer Menge, die kaum durch die empfindlichste Waage nachgewiesen werden konnte, war chemisch analysirt. Es zerfiel beim Durchgehen des Stromes augenblicklich in seine Bestandtheile, Stickgas und Sauerstoffgas, und letzteres verschwand, indem es allmählich mit dem Platin der negativen Elektrode zu Oxyd sich verband.

112. Es konnte hiernach kaum zweifelhaft erscheinen, dafs auch die weniger stabilen, höhern Oxydationsstufen des Stickgases, unmittelbar in ihre einfachen Bestandtheile zerfallen würden. Es wurde, zur Bestätigung, eine Röhre mit *salpetriger Säure*, die durch eine Mischung von Stickoxydgas und Sauerstoffgas in bekannter Proportion hergestellt worden war, gefüllt und dann evacuirt. Das Spectrum war dasselbe wie in dem Falle der Stickoxydgas-Röhre, nur dafs der rothe Sauerstoffstreifen anfänglich noch glänzender auftrat.

113. Ein weiterer Versuch zeigte, dafs auch *Stickoxydulgas* augenblicklich in seine einfachen Bestandtheile zerfällt. Der Sauerstoffstreifen war weniger hell.

114. Hierauf wurde *Wasserdampf* untersucht. Hr. Geifsler stellte mit seiner bekannten Kunstfertigkeit die schöne Röhre in folgender Weise her. An dieselbe wurden noch zwei gröfsere Kugeln, von denen die eine mit einem Hahne nach Aufsen hin versehen war, angeschmolzen. Die Röhre wurde mit Wasser gefüllt und dieses so lange gekocht bis nur noch Wasserdampf und keine Spur von Luft mehr in derselben war, und dann der, bisher geöffnete, Hahn geschlossen. Die Röhre wurde über einer Spiritus-Lampe stark erhitzt, während die Kugel mit dem Hahne in einer

Kältemischung sich befand, und dann wurde diese Kugel mit dem Hahne abgeblasen. Dieselbe Operation wurde wiederholt, indem die zweite Kugel, die, während die Röhre erhitzt wurde, in der Kältemischung sich befand, abgeblasen wurde. Der elektrische Strom in der feinen Röhre zeigte das schönste gesättigte Roth. Das Spectrum war das des reinen Wasserstoffgases mit seinen drei hervortretenden Streifen, gegen deren Glanz alles Uebrige so in den Hintergrund zurücktrat, dafs hier die Abschattirungen von Farbe und Lichtstärke nur kaum noch bemerkar waren. Der Wasserdampf war in seine einfachen Bestandtheile zerfallen, aber, zu meinem Bedauern hatte Hr. Geifsler den Strom bereits früher schon durchgeleitet; der eine derselben, Sauerstoffgas, war bereits schon durch seine Verbindung mit der negativen Platin-Elektrode verschwunden.

**115.** Nach den vorstehenden Versuchen mufste es sehr zweifelhaft erscheinen, ob das früher beschriebene Spectrum die Kohlensäure wirklich dieser Säure in ihrem unzersetzten Zustande angehörte. Die Säure konnte nicht in ihre einfachen Bestandtheile zerfallen seyn, denn sonst hätten wir das Spectrum des Sauerstoffgases erhalten müssen, während das Minimum fester Kohle sich, vielleicht nicht bemerkbar, an die innere Glaswandung abgesetzt haben würde. Es blieb daher nur die Alternative übrig, ob die Säure unzersetzt geblieben oder in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerfallen war. Gegen erstere Annahme sprach der Umstand, dafs eine Ablagerung von Platinoxyd bemerkbar war (107). Durch die Bestimmung des Spectrums des *Kohlenoxyds* wurden alle Zweifel gelöst. Dieses Spectrum war dasjenige in welches, namentlich durch Verminderung des Glanzes des äufsersten Roths, das Spectrum der Kohlensäure nach kurzer Zeit überging. Das direct oder, durch Fortgehen des freien Sauerstoffgases, indirect erhaltene Spectrum des Kohlenoxydgases ist seinerseits auch nicht constant, obgleich es sich nur sehr langsam ändert. Während Platinoxyd sich absetzt verschwindet das weniger brechbare Licht aus dem Spectrum (104). Durch das langsame Fortgehen des Sauerstoffs nähert sich das Innere der Röhre einem Vacuum.

116. Die merkwürdige Analogie in dem chemischen Verhalten von Jod, Brom und Chlor findet sich auch in ihren Spectra wieder [1]). Ich gehe in eine Beschreibung dieser Spectra hier noch nicht ein, weil die Art, wie die Röhren bisher hergestellt wurden, eine vollständige Ausschliefsung der Luft nicht gestattete und die erhaltenen Spectra daher nicht rein, sondern eine Ueberlagerung zweier Spectra waren. Ueberdiefs verbinden sich während des Stromdurchganges die genannten Substanzen mit dem Platin der negativen Elektrode. Das Jodspectrum dauerte so lange, dafs es aufgenommen werden könnte. Vier Bromröhren mufsten nach einander angewendet werden; durch jede derselben wurde nur ein einzelner Theil des Spectrums bestimmt und das ganze Spectrum aus den vier einzelnen Theilen desselben zusammengesetzt. Das Spectrum des Chlors war von kurzer Dauer, so dafs man es zwar deutlich sah, aber nicht aufnehmen konnte. Das Gemeinsame der drei Spectra, wodurch sie, soweit bisher die Beobachtungen reichen, von allen übrigen Gasspectra sich charakteristisch unterscheiden, besteht in *Lichtlinien*, anfänglich ruhig später blofs durchblitzend, deren Breite von derselben Ordnung ist als die Breite der feinen Fraunhofer'schen schwarzen Linien. Im Jodspectrum ist die Stelle von fünf solchen feinen Lichtlinien von gröfster Lichtintensität im Grünen bestimmt worden, zwei derselben liegen einander sehr nahe. Das Bromspectrum gab eine gröfsere Anzahl solcher Linien, die sich, über mehrere der mittleren Farbenräume verbreiteten, zugleich mit *schwarzen* Linien, ganz den Fraunhofer'schen ähnlich. Im Chlor-Spectrum scheint noch eine gröfsere Anzahl von solchen feinen Linien, schwarzen sowohl als hellen, aufzutreten, deren Lage aber bisher noch nicht bestimmt werden konnte.

117. Die bisher gewonnenen chemischen Resultate können wir kurz in dem Folgenden zusammenfassen.

1) Auch die Einwirkung des Magneten auf Chlor, Brom- und Joddampf, wie ich sie bereits schon angedeutet (16, 17, 59) habe, ist für dieselben charakteristisch. Ich werde später auf diesen Punkt zurückkommen.





I. Gewisse Gase (Sauerstoff, Chlor, Brom- und Joddampf) verbinden sich mehr oder weniger langsam mit dem Platin der negativen Elektrode, und die resultirenden Verbindungen lagern sich auf die umgebende Glaswandung ab. Wir näheren uns dabei, wenn die Gase rein sind, einem absoluten Vacuum.

II. Gase die aus zwei einfachen Gasen zusammengesetzt sind (Wasserdampf, Ammoniakgas, Stickoxydul, Stickoxyd, salpetrige Säure) fallen augenblicklich in ihre einfachen Bestandtheile auseinander und bleiben dann unverändert, wenn diese (Ammoniakgas) sich nicht mit dem Platin verbinden. Ist einer derselben Sauerstoffgas (im Wasserdampf und den verschiedenen Oxydations-Stufen des Stickstoffs) so verschwindet dieses allmählich und blofs das andere Gas bleibt.

III. Wenn die Gase aus Sauerstoff und einer festen einfachen Substanz zusammengesetzt sind, so findet die vollständige Zersetzung durch den Strom nur langsam statt, indem das Sauerstoffgas zu dem Platin der negativen Elektrode geht (schweflige Säure, Kohlenoxydgas, Kohlensäure) Kohlensäure zerfällt zunächst augenblicklich in die niedere, ebenfalls gasförmige Oxydations-Stufe und in freies Sauerstoff, das allmählich zum Platin geht (I). Das Kohlenoxydgas wird langsam dadurch zersetzt, dafs der mit Kohle verbundene Sauerstoff mit der negativen Elektrode sich verbindet [1]).

Bonn den 25. August 1858.

1) Ich habe bereits früher schon, um eine vorläufige Idee von Gasspectra zu geben, zwei solcher Spectra beschrieben. Das erste derselben zeigte eine, nicht sehr enge, Wasserstoffgasröhre, die zu den ersten gehörte, welche Hr. Geifsler angefertigt hat. Ich wählte dasselbe seiner Einfachheit wegen aus, dasselbe gehört aber nicht dem *reinen* Wasserstoffgase an, was man nun auf den ersten Blick erkennt. Das zweite beschriebene, schöne Spectrum, das als dem Fluor-Borgase angehörig bezeichnet ist, gehört wahrscheinlich eben so wenig dem *reinen* Gase an, wir können, mit Rücksicht auf den weniger brechbaren Theil derselben mit seinen feinen grauen Linien, mit ziemlicher Gewifsheit annehmen, dafs dem Gase Stickgas (Luft) beigemengt war (70, 71).

## IV. *Versuche über die Spannkraft der Dämpfe aus Lösungen von Salzgemischen; von A. Wüllner,*

Docent an d. Universität zu Marburg.

(Aus der am 23. Juli 1858 vertheidigten Habilitations-Abhandlung.)

---

1. In einer früheren Arbeit über diesen Gegenstand [1]) habe ich den Einfluſs von Salzen auf die Spannkraft der Dämpfe aus ihren Lösungen untersucht, und zunächst nachgewiesen, daſs die Verminderungen der Spannkraft des Wasserdampfes, wenn man in gleichen Wassermengen verschiedene Mengen ein und desselben Salzes auflöst, direct proportional sind der Menge des gelösten Salzes. Das Gesetz zeigte sich bis zur Siedetemperatur des Wasser, über welche ich nicht hinauszugehen vermochte, strenge gültig, mochte das Salz von nahezu constanter, wie Kochsalz, oder von veränderlicher Löslichkeit seyn.

Man kann auf jenes Gesetz gestützt für jedes Salz einen Coëfficienten bestimmen, durch welchen sich die Verminderung der Spannkraft als Function der letztern ausdrücken läſst. Dieser Coëfficient, wie ich ihn für eine Anzahl Salze damals bestimmte, ist dann der Quotient der Verminderung, welche ein Theil Salz in 100 Wasser gelöst, veranlaſst, getheilt durch die Spannkraft selbst. Zugleich ergab sich jedoch aus den damaligen Versuchen, daſs dieser Coëfficient im Allgemeinen keineswegs ein für alle Temperaturen constanter sey, daſs er vielmehr mit der Temperatur stetig sich ändere, so daſs er mit groſser Annäherung sich durch die Form darstellen lieſs

$$\frac{V}{T} = a + bT,$$

wo $V$ die der Spannkraft $T$ des Dampfes von reinem Wasser entsprechende Verminderung ist, welche ein Theil Salz in 100 Theilen Wasser gelöst hervorbringt.

1) Diese Ann. Bd. CIII, S. 529.





Für verschiedene Lösungen eines und desselben Salzes sind nun zufolge des gefundenen Gesetzes $a$ und $b$ constant, so daſs also der Coëfficient einer $n$ procentigen Lösung wird

$$n\frac{V}{T} = n(a + bT).$$

Für Lösungen verschiedener Salze ändern sich die Coëfficienten mit der Natur des Salzes. Es ist ebenso für einige Salze $b$ positiv, für andere gleich 0 und wieder für andere negativ, und somit die Aenderung des Coëfficienten für verschiedene Salze eine verschiedene; in dieser Verschiedenheit aber lieſs sich keine Beziehung mit andern bereits erkannten Eigenschaften der Salze erkennen; es zeigte sich also in derselben keine Gesetzmäſsigkeit.

2. Hr. Kirchhoff hat in einer theoretischen Arbeit[1]), welche erschien, als die meinige bereits nicht mehr in meinen Händen war, andere Resultate erhalten.

Hr. Kirchhoff bestimmt dort die Wärmemenge, welche frei oder gebunden wird, wenn ein Salz sich in Wasser löst, indem er annimmt, daſs Dampf von kleinerer Spannkraft, als die ist, welche der gesättigten Lösung entspricht, mit dem Salze in Berührung gebracht ist. Durch Druck wird der Dampf dann condensirt, und die Masse des Wassers, wenn aller Dampf condensirt ist, ist $m$, ausgedrückt in Einheiten der Gewichtsmenge des angewandten Salzes. Er unterscheidet nun zwei Fälle, je nachdem die Masse $m$ des Wassers die angewandte Salzmenge noch nicht vollständig zu lösen vermag, oder indem sie so groſs ist, daſs bereits ein Theil $\alpha$ derselben hinreicht, das Salz zu lösen. Im ersten Falle ist die Spannkraft $\mu'$ des Dampfes der Lösung nur abhängig von der Temperatur $t$, im zweiten jedoch die Spannkraft $\mu$ eine Function von $t$ und der condensirten Wassermenge $x$. Die Gleichungen, zu denen er gelangt, sind, wenn er überdieſs noch annimmt, daſs der Dampf

1) Diese Ann. Bd. CIII, S. 177 ff. Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben.

bis zum Zeitpunkte der Condensation sich wie ein vollkommenes Gas verhalte, im ersten Falle

$$Q = m \cdot \frac{R}{K}(a+t)^2 \frac{\partial \log \frac{\mu'}{\pi'}}{\partial t}$$

im zweiten

$$Q = \frac{R}{K}(a+t)^2 \cdot \frac{\partial}{\partial t}\int_0^m dx \cdot \log \frac{\mu}{\pi'} \quad . \quad . \quad . \quad \text{(II)}$$

wenn $Q$ die Wärmemenge, positiv wenn Wärme frei, negativ wenn welche gebunden wird, $R$ eine Constante, $K$ das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit, $a+t$ die Temperatur vom absoluten Nullpunkt an gerechnet, $t$ dieselbe von dem Nullpunkt der Centesimalscala in Graden derselben gezählt, und $\pi'$ die der Temperatur $t$ entsprechende Spannkraft des Dampfes von reinem Wasser bedeutet.

Hr. Kirchhoff zieht daraus unmittelbar den Schluſs, daſs das Verhältniſs $\frac{\mu'}{\pi'}$ oder $\frac{\mu}{\pi'}$ wachse oder abnehme, je nachdem $Q$ positiv oder negativ ist.

3. Man sieht leicht, daſs dieſs damit zusammenfällt, ob $b$ (§. 1) negativ oder positiv sey.

Denn setzen wir

$$\mu' = \pi' - v'$$
$$\mu = \pi' - v$$

so ist nach dem eingangs angeführten Gesetze

$$v : v' = a : x$$
$$v = \frac{av'}{x} = \frac{a}{x}(a\pi' + b\pi'^2)$$

wenn wir für $T$ (§. 1) $\pi'$ setzen und für $a$ und $b$ die Werthe, welche $v'$, also die gesättigte Lösung bei der Temperatur erfordert.

Die Kirchhoff'schen Gleichungen werden dann

$$Q = m\frac{R}{K}(a+t)^2 \frac{\partial \log[1-(a+b\pi')]}{\partial t}$$

und

$$Q = \frac{R}{K}(a+t)^2 \frac{\partial}{\partial t}\int_0^m dx \cdot \log \frac{a}{x}[1-(a+b\pi')]$$





Und da hier $\pi'$ allein nach $t$ variabel ist, so ist klar, daſs das Zeichen von $Q$ mit dem von $b$ sich ändert, so daſs $Q$ für ein positives $b$ negativ, für ein negatives positiv werden müſste. Umgekehrt müſste also auch bei den Salzen, bei deren Lösung Wärme frei wird, $b$ negativ, bei deren Lösung jedoch Wärme gebunden wird, $b$ positiv seyn.

4. Nach den Versuchen ist jedoch für Kochsals, schwefelsaures Kali, salpetersaures Kali, salpetersaures Natron und Chlorkalium, bei deren Lösung, wie bei derjenigen aller wasserfrei krystallisirenden Salze, $Q$ negativ ist, d. h. Wärme gebunden wird, das Zeichen von $b$ keineswegs dasselbe. Es ist $b$ für Kochsalz gleich 0, für schwefelsaures Kali negativ und für die drei andern Salze positiv. Für Zucker, bei dessen Lösung, wie ich mich durch mehrere Versuche überzeugte, ebenfalls eine Temperaturerniedrigung stattfindet, also Wärme gebunden wird, ist $b$ jedoch ebenfalls negativ. Bei der Lösung von Glaubersalz wird Wärme frei, jedoch war $b$ nicht negativ, sondern gleich 0.

Die Erscheinungen, welche letzteres Salz darbot, schlieſsen noch einen Grund gegen den Satz des Hrn. Kirchhoff in sich. Das Glaubersalz wirkt, bei der betrachteten Erscheinung, als wasserfreies Salz, indem die Verminderungen der Spannkraft fortschreiten, wie die Mengen des wasserfreien gelösten Salzes. Da nun aber die Wärmeentwicklung, welche man beim Lösen trockner, als wasserhaltige krystallisirender Salze beobachtet, eine Folge davon ist, daſs das Salz, bevor es sich zu lösen beginnt, sein Krystallwasser an sich nimmt, also Folge einer Zustandsänderung des Salzes ist, welche in Bezug auf die Verminderung der Spannkraft durchaus ohne Einfluſs ist, so würde man mit der Annahme dieses Satzes zwei sich ganz fremde Vorgänge zu einander in Beziehung setzen.

Noch einen andern Schluſs zieht Hr. Kirchhoff aus der zweiten Gleichung, nämlich den, daſs bei sehr verdünnten Lösungen $b = 0$ seyn, $\frac{\mu}{\pi'} =$ Const. seyn müsse. Wenn nämlich zu einer Lösung, die bis zu einem gewissen Grade

verdünnt ist, noch mehr Wasser hinzugesetzt wird, so findet erfahrungsgemäfs keine Wärmeentwicklung mehr statt; es ist dann $Q$ gleich 0. Es mufs dazu nach Gleichung II

$$\frac{\partial \log \frac{a}{\pi^1}}{\partial t} = 0$$

also $\frac{\mu}{\pi^1}$ nach $t$ constant seyn. Jedoch auch dieser Schlufs wird durch den Versuch nicht bestätigt, da sich zeigt, dafs die Verminderung der Spannkraft direct proportional dem Procentgehalte ist, dieselbe also bei verdünnten und concentrirten Lösungen demselben Gesetze folgt.

5. Die empirischen Formeln, welche sich aus den erhaltenen Zahlen für die untersuchten Salze ergaben, setzen uns in den Stand, für einen beliebigen Concentrationsgrad deren Lösungen die Verminderungen der Spannkraft des Dampfes zu berechnen. Zugleich können wir aber auch, wenn wir so die Spannkräfte des Dampfes zweier Lösungen kennen, aus ihnen das Gesetz für die Spannung des Dampfes eines Gemisches derselben, wenn sie chemisch auf einander nicht einwirken, berechnen. Es würde hierdurch, wie Hr. Regnault bemerkt [1]), ein vortreffliches Mittel gegeben seyn, zu untersuchen, ob die Bildung von Doppelverbindungen in der Lösung oder erst im Momente des Herauskrystallisirens vor sich gehe. Nothwendig ist es jedoch, durch den Versuch festzustellen, ob wirklich die Verminderung der Spannkraft durch ein Lösungsgemisch sich auf diese Weise bestimmen lasse. Ich habe zu dem Ende eine Anzahl Versuche angestellt, welche ich jedoch auch ausdehnte auf solche Lösungsgemische, bei denen eine chemische Einwirkung der verschiedenen in Lösung enthaltenen Salze möglich und durch Berthollet's Untersuchungen auch nachgewiesen ist. Die Lösungen stellte ich nicht dar durch Mischung verschiedener Lösungen, sondern durch Lösen des nach bestimmten Verhältnissen hergestellten Gemisches der verschiedenen Salze. Dieser Weg ist einfa-

1) *Comptes rendus T. XXXIX, p.* 301, 345 *et* 397. Diese Annal. Bd. 93, S. 537.

cher und sicherer, da man so leichter den Concentrationsgrad der Lösung mit Sicherheit bestimmen kann, ohne einer Analyse zu bedürfen.

Die Methode der Messung ist die bereits früher von mir angewandte und in der bereits erwähnten Mittheilung [1]) beschriebene. Es wird daher überflüssig seyn, nochmals darauf zurückzukommen, so dafs ich sofort übergehen kann zur Mittheilung der erhaltenen Resultate [2]).

Die folgenden Tabellen sind so eingerichtet, dafs die ersten Columnen die Temperaturen, die zweiten die diesen Temperaturen entsprechenden Spannkräfte des Dampfes aus reinem Wasser, in Millimetern angegeben, enthalten. In den folgenden Columnen stehen, ebenfalls in Millimetern ausgedrückt, die Verminderungen der Spannkraft, hervorgebracht durch die über denselben angegebenen Salzmengen. Von den mit Mittelwerth überschriebenen Columnen enthält die erste die aus den Versuchen direct hervorgehenden, die zweite die nach den aus diesen Zahlen entwickelten, später mitzutheilenden Formeln berechneten, die dritte die durch Addition der Verminderungen, welche ein Theil jedes Salzes in der gleichen Wassermenge gelöst hervorbringen würde, sich ergebende Verminderung durch die Lösung der Einheit des Gemisches. Ich wandte, der leichtern Uebersichtlichkeit wegen, zunächst Gemische aus gleichen Gewichtsmengen der einzelnen Salze an, so dafs die Einheit des Gemisches die Summe der Einheiten der einzelnen Salze ist. Die Lösungen wurden hergestellt mittels einer 0,005 gr. Genauigkeit gestattenden Waage.

1) Diese Ann. Bd. 103, S. 534 ff.

2) Auch diese Versuche wurden in dem Laboratorium des Hrn. Magnus zu Berlin angestellt.

### I. Mischung von Kochsalz und Glaubersalz.

Beide Salze waren früher theils gereinigt, theils nach vorgängiger Untersuchung als chemisch rein erkannt. Andere Quantitäten derselben Salze hatte ich bei meinen früheren Untersuchungen benutzt. Die angewandten Lösungen enthielten 10 und 20 Theile jedes Salzes auf 100 Wasser.

**Tabelle der Spannkraftsverminderungen durch Mischungen von Kochsalz und Glaubersalz.**

| Temp. | Spannkraft des Wasserdampfs | Verminderung durch 10+10 Thl. | Verminderung durch 20+20 Thl. | Mittelwerth für 1+1 beobachtet | Mittelwerth für 1+1 berechnet | Mittelwerth durch Addition der Vermind. NaCl + NaO.SO³ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | mm | mm | mm | mm | mm | mm |
| 17,4° C. | 14,790 | 1,20 | 2,30 | 0,117 | 0,137 | 0,122 |
| 23,0 | 20,888 | 1,99 | 4,08 | 202 | 193 | 174 |
| 26,7 | 26,045 | 2,69 | 5,07 | 258 | 243 | 217 |
| 27,8 | 27,778 | 2,68 | 5,27 | 265 | 258 | 234 |
| 30,9 | 33,21 | 3,28 | 6,36 | 321 | 308 | 277 |
| 34,6 | 40,90 | 4,25 | 7,75 | 400 | 382 | 343 |
| 37,8 | 48,77 | 4,47 | 9,13 | 453 | 453 | 407 |
| 39,7 | 53,99 | 5,26 | 10,42 | 522 | 501 | 452 |
| 41,8 | 60,13 | 5,86 | 11,22 | 569 | 555 | 502 |
| 45,3 | 72,51 | 6,46 | 13,05 | 650 | 670 | 607 |
| 47,6 | 81,76 | 7,24 | 14,53 | 726 | 746 | 684 |
| 48,9 | 87,07 | 8,12 | 15,56 | 789 | 802 | 728 |
| 51,7 | 100,07 | 9,03 | 18,34 | 912 | 921 | 837 |
| 53,1 | 107,16 | 9,70 | 19,41 | 970 | 983 | 895 |
| 55,9 | 122,68 | 10,98 | 21,57 | 1,085 | 1,117 | 1,021 |
| 57,8 | 134,25 | 11,70 | 23,83 | 184 | 226 | 121 |
| 59,7 | 146,74 | 12,66 | 25,32 | 266 | 333 | 222 |
| 63,1 | 171,58 | 15,08 | 30,14 | 507 | 557 | 431 |
| 65,7 | 192,93 | 17,29 | 34,39 | 723 | 741 | 615 |
| 67,9 | 212,67 | 18,87 | 37,83 | 890 | 916 | 774 |
| 69,5 | 228,12 | 20,35 | 40,80 | 2,038 | 2,056 | 908 |
| 73,3 | 268,58 | 23,90 | 47,36 | 375 | 403 | 2,243 |
| 74,9 | 287,33 | 24,74 | 49,29 | 468 | 567 | 402 |
| 76,8 | 311,05 | 27,40 | 54,54 | 731 | 772 | 603 |
| 78,9 | 339,12 | 30,49 | 59,65 | 3,004 | 3,008 | 837 |
| 80,6 | 366,36 | 31,60 | 63,52 | 170 | 234 | 3,063 |
| 82,9 | 394,02 | 34,53 | 68,58 | 437 | 466 | 297 |
| 85,1 | 434,75 | 37,50 | 75,34 | 761 | 795 | 632 |
| 88,1 | 488,57 | 42,59 | 84,46 | 4,235 | 4,235 | 4,084 |
| 89,0 | 505,76 | 43,10 | 86,00 | 303 | 357 | 226 |
| 92,8 | 584,02 | 49,84 | 99,83 | 986 | 988 | 888 |
| 95,9 | 655,13 | 54,10 | 109,11 | 5,440 | 530 | 5,482 |
| 99,9 | 757,28 | 63,50 | 124,94 | 6,281 | 6,285 | 6,334 |





**II. Mischung von salpetersaurem Kali und salpetersaurem Natron.**

Die angewandten Lösungen enthielten 10 und 20 Theile jedes der beiden Salze auf 100 Wasser. Auch diese Salze, wie in allen anderen Fällen, waren von demselben Salze, das zu den früheren Versuchen gedient hatte.

**Tabelle der Spannkraftsverminderungen durch Mischungen von Kali- und Natron-Salpeter.**

| Temp. | Spannkraft des Wasserdampfs | Verminderungen durch | | Mittelwerth für 1+1 | | Mittelwerth für 1+1 durch Addition der Verm. d. $NaO.NO^5 + KO.NO^5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10+10 Thl. | 20+20 Thl. | beobachtet | berechnet | |
| | mm | mm | mm | mm | mm | mm |
| 17,4° C. | 14,79 | 0,70 | 1,40 | 0,070 | 0,073 | 0,075 |
| 23,0 | 20,88 | 1,10 | 2,39 | 116 | 104 | 106 |
| 26,7 | 26,04 | — | 2,69 | 134 | 132 | 134 |
| 27,8 | 27,77 | 1,39 | 2,98 | 146 | 141 | 144 |
| 30,9 | 33,21 | 1,89 | 3,73 | 187 | 168 | 171 |
| 34,6 | 40,90 | 2,18 | 4,75 | 231 | 211 | 212 |
| 37,8 | 48,77 | 2,58 | 4,96 | 251 | 252 | 253 |
| 39,7 | 53,99 | 3,17 | 6,25 | 311 | 278 | 279 |
| 41,8 | 60,13 | 3,37 | 6,55 | 331 | 311 | 313 |
| 45,3 | 72,51 | 4,27 | 7,84 | 370 | 379 | 380 |
| 47,6 | 81,76 | 4,66 | 8,32 | 433 | 429 | 430 |
| 48,9 | 87,07 | 4,94 | 9,70 | 488 | 457 | 459 |
| 51,7 | 100,07 | 5,85 | 11,40 | 575 | 529 | 531 |
| 53,1 | 107,16 | 6,03 | 11,58 | 587 | 569 | 567 |
| 55,9 | 122,68 | 6,81 | 13,26 | 670 | 655 | 650 |
| 57,8 | 134,25 | 7,32 | 14,56 | 730 | 725 | 718 |
| 59,7 | 146,74 | 7,90 | 15,62 | 784 | 797 | 785 |
| 63,1 | 171,58 | 9,76 | 19,48 | 975 | 942 | 928 |
| 65,7 | 192,93 | — | 21,33 | 1,066 | 1,068 | 1,056 |
| 67,9 | 212,67 | 12,04 | 24,00 | 201 | 191 | 178 |
| 69,5 | 228,12 | — | 25,37 | 268 | 313 | 262 |
| 73,3 | 268,58 | 15,95 | 30,70 | 555 | 555 | 504 |
| 74,9 | 287,33 | — | 31,32 | 566 | 650 | 603 |
| 76,8 | 311,05 | 17,15 | 34,30 | 715 | 788 | 772 |
| 78,9 | 339,12 | — | 38,35 | 918 | 949 | 851 |
| 80,6 | 366,36 | 21,65 | 42,10 | 2,125 | 2,108 | 2,024 |
| 82,9 | 394,02 | — | 44,65 | 233 | 269 | 307 |
| 85,1 | 434,75 | 24,90 | 48,75 | 455 | 500 | 575 |
| 88,1 | 488,57 | — | 55,61 | 780 | 810 | 946 |
| 89,0 | 505,76 | 29,90 | 58,45 | 945 | 909 | 3,065 |
| 92,8 | 584,02 | 34,30 | 67,68 | 3,399 | 3,364 | 632 |
| 95,9 | 655,13 | 39,30 | 76,00 | 843 | 773 | 4,162 |
| 99,9 | 757,28 | 44,18 | 85,32 | 4,317 | 4,360 | 5,102 |

III. Mischung von Kochsalz und salpetersaurem Kali.

Die untersuchten Lösungen enthielten 10 Theile Na Cl + 10 Theile KO.NO[5] und 20 Theile NA Cl + 20.KO.NO[5].

Tabelle der Spannkraftsverminderungen durch Mischungen von Kochsalz und Kali-Salpeter.

| Temp. | Spannkraft des Wasserdampfs | Verminderungen durch | | Mittelwerth für 1 + 1 Theil | | Mittelw. für 1 + 1 erhalten durch Addition d. Vermind. von Na Cl + KO.NO[5] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 + 10 Thl. | 20 + 20 Thl. | beobachtet | berechnet | |
| | mm | mm | mm | mm | mm | |
| 18,1° C. | 15,55 | 0,90 | 1,70 | 0,090 | 0,129 | 0,113 |
| 21,8 | 19,42 | 1,14 | 2,24 | 113 | 161 | 154 |
| 22,4 | 20,14 | 1,40 | 2,80 | 140 | 167 | 159 |
| 25,8 | 24,69 | 1,59 | 3,18 | 159 | 206 | 196 |
| 26,3 | 25,44 | 1,99 | 3,89 | 196 | 212 | 202 |
| 30,2 | 31,91 | 2,68 | 5,32 | 268 | 268 | 256 |
| 30,6 | 32,65 | 2,53 | 5,02 | 252 | 273 | 261 |
| 34,4 | 40,45 | 3,38 | 6,66 | 335 | 335 | 324 |
| 37,9 | 49,04 | 4,02 | 7,80 | 394 | 410 | 390 |
| 39,0 | 52,03 | 4,47 | 8,80 | 442 | 436 | 416 |
| 43,7 | 66,72 | 5,35 | 10,51 | 528 | 559 | 534 |
| 44,1 | 68,15 | 5,90 | 11,40 | 577 | 570 | 546 |
| 46,7 | 77,88 | 6,50 | 13,15 | 653 | 652 | 626 |
| 49,1 | 87,93 | 7,09 | 14,32 | 713 | 737 | 709 |
| 49,5 | 89,73 | 7,82 | 15,06 | 783 | 754 | 724 |
| 53,2 | 107,69 | 9,39 | 18,30 | 923 | 902 | 869 |
| 55,0 | 117,47 | 9,35 | 19,45 | 960 | 980 | 950 |
| 55,6 | 120,92 | 10,29 | 20,49 | 1,026 | 1,013 | 979 |
| 58,4 | 138,10 | 11,48 | 23,16 | 155 | 156 | 1,119 |
| 59,8 | 147,55 | 12,41 | 24,92 | 244 | 237 | 197 |
| 62,3 | 165,45 | 13,95 | 28,08 | 401 | 386 | 346 |
| 63,9 | 177,92 | 14,83 | 29,66 | 483 | 490 | 450 |
| 65,5 | 191,21 | 16,30 | 32,07 | 612 | 603 | 561 |
| 68,5 | 218,38 | 18,92 | 37,60 | 884 | 829 | 789 |
| 68,7 | 220,28 | 18,55 | 37,05 | 852 | 844 | 805 |
| 71,7 | 250,68 | 21,40 | 42,34 | 2,121 | 2,100 | 2,060 |
| 73,8 | 274,31 | 22,95 | 45,90 | 295 | 296 | 263 |
| 75,0 | 288,51 | 23,78 | 47,75 | 384 | 418 | 385 |
| 77,5 | 320,20 | 26,47 | 53,72 | 673 | 681 | 660 |
| 78,2 | 329,54 | 27,61 | 55,72 | 777 | 761 | 740 |
| 80,8 | 366,35 | 29,60 | 60,62 | 3,007 | 3,069 | 3,062 |
| 81,5 | 376,85 | 31,84 | 63,97 | 193 | 158 | 156 |
| 83,9 | 414,67 | 34,97 | 69,94 | 497 | 475 | 490 |
| 84,4 | 423,00 | 34,20 | 69,50 | 460 | 544 | 565 |





| Temp. | Spannkraft des Wasserdampfs | Verminderungen durch | | Mittelwerth für 1 + 1 Theil | | Mittelw. für 1 + 1 erhalten durch Addition d. Vermind. von NaCl + KO NO⁵ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 + 10 Thl. | 20 + 20 Thl. | beobachtet | berechnet | |
| | mm | mm | mm | mm | mm | mm |
| 87,5 | 477,38 | 40,73 | 80,33 | 4,035 | 3,997 | 4,047 |
| 89,8 | 521,46 | 43,45 | 86,81 | 342 | 4,369 | 445 |
| 92,0 | 566,76 | 46,51 | 94,52 | 701 | 749 | 857 |
| 95,2 | 638,47 | 52,10 | 104,20 | 5,210 | 5,346 | 5,524 |
| 98,2 | 712,39 | 59,70 | 118,70 | 947 | 959 | 6,223 |
| 100,0 | 760,00 | 64,30 | 126,60 | 6,363 | 6,370 | 681 |

### IV. Mischung von salpetersaurem Natron und Chlorkalium.

Die angewandte, in großer Ausdehnung untersuchte Lösung enthielt 20 Theile jeden Salzes auf 100 Wasser.

Tabelle der Spannkraftsverminderungen durch eine Mischung von Chlorkalium und salpetersaurem Natron.

| Temp. | Spannkraft des Wasserdampfes | Verminderung durch 20 + 20 Thle. | Verminderung für 1 + 1 | | Vermind. d. 1 + 1 durch Addition d. Verminder. d. KCl + NaO.NO⁵ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | beobachtet | berechnet | |
| | mm | mm | mm | mm | |
| 17,4° C. | 14,79 | 1,80 | 0,090 | 0,103 | 0,103 |
| 18,1 | 15,55 | 1,50 | 075 | 110 | 109 |
| 22,4 | 20,14 | 2,50 | 125 | 143 | 142 |
| 23,0 | 20,88 | 3,09 | 154 | 148 | 146 |
| 26,3 | 25,44 | 3,49 | 174 | 181 | 179 |
| 26,9 | 26,04 | 4,08 | 204 | 186 | 183 |
| 27,8 | 27,77 | 4,08 | 204 | 198 | 195 |
| 30,2 | 31,91 | 4,67 | 234 | 229 | 224 |
| 30,9 | 33,21 | 5,09 | 255 | 238 | 233 |
| 34,4 | 40,45 | 5,87 | 293 | 287 | 284 |
| 34,6 | 40,90 | 5,95 | 298 | 292 | 289 |
| 37,8 | 48,77 | 7,14 | 357 | 348 | 345 |
| 39,0 | 52,03 | 7,36 | 368 | 372 | 369 |
| 39,7 | 53,99 | 8,44 | 422 | 386 | 384 |
| 41,8 | 60,13 | 8,94 | 447 | 430 | 428 |
| 43,7 | 66,72 | 8,64 | 432 | 477 | 476 |
| 44,1 | 68,15 | 9,42 | 471 | 486 | 486 |
| 45,3 | 72,51 | 10,32 | 516 | 518 | 518 |
| 46,7 | 77,88 | 10,77 | 539 | 557 | 556 |
| 47,6 | 81,76 | 11,21 | 560 | 584 | 586 |
| 48,9 | 87,07 | 12,49 | 624 | 622 | 624 |

| Temp. | Spannkraft des Wasser-dampfes | Verminderung durch 20 + 20 Thle. | Verminderung für 1 + 1 beobachtet | Verminderung für 1 + 1 berechnet | Vermind. d. 1 + 1 durch Addition d. Verminder. d. K Cl + NaO NO⁵ |
|---|---|---|---|---|---|
| | mm | mm | mm | mm | |
| 49,5° C. | 89,73 | 12,50 | 0,625 | 0,641 | 0,643 |
| 51,7 | 100,07 | 14,35 | 717 | 715 | 721 |
| 53,2 | 107,69 | 15,35 | 767 | 765 | 773 |
| 55,6 | 120,92 | 17,13 | 856 | 865 | 869 |
| 55,9 | 122,68 | 17,40 | 870 | 872 | 883 |
| 57,8 | 134,25 | 19,29 | 964 | 957 | 972 |
| 58,4 | 138,10 | 19,21 | 961 | 986 | 1,003 |
| 59,7 | 146,74 | 20,76 | 1,038 | 1,044 | 063 |
| 62,3 | 165,45 | 24,12 | 206 | 180 | 206 |
| 63,1 | 171,58 | 24,47 | 224 | 223 | 251 |
| 65,5 | 191,21 | 26,30 | 315 | 365 | 404 |
| 65,7 | 192,93 | 28,39 | 419 | 380 | 419 |
| 67,9 | 212,67 | 31,33 | 566 | 517 | 566 |
| 68,5 | 218,37 | 30,90 | 545 | 558 | 612 |
| 69,5 | 228,12 | 33,55 | 678 | 630 | 690 |
| 71,7 | 250,68 | 35,04 | 752 | 787 | 864 |
| 73,3 | 268,58 | 38,40 | 920 | 918 | 2,003 |
| 74,9 | 287,33 | 40,41 | 2,020 | 2,052 | 153 |
| 75,0 | 288,51 | 40,26 | 013 | 060 | 162 |
| 76,8 | 311,05 | 45,20 | 260 | 225 | 346 |
| 78,9 | 339,12 | 49,72 | 486 | 425 | 575 |
| 80,6 | 366,36 | 52,95 | 647 | 621 | 795 |
| 81,5 | 376,85 | 54,15 | 702 | 688 | 878 |
| 82,9 | 394,02 | 57,56 | 878 | 817 | 3,026 |
| 83,9 | 414,67 | 58,68 | 934 | 966 | 194 |
| 85,1 | 434,75 | 63,50 | 3,175 | 3,110 | 362 |
| 87,5 | 477,38 | 67,00 | 350 | 412 | 725 |
| 88,1 | 488,57 | 71,86 | 593 | 494 | 811 |
| 89,0 | 505,76 | 75,43 | 771 | 620 | 970 |
| 92,8 | 584,02 | 87,07 | 4,353 | 4,180 | 4,666 |
| 95,8 | 655,13 | 93,22 | 661 | 686 | 5,307 |
| 98,2 | 712,39 | 98,86 | 943 | 5,092 | 836 |
| 99,9 | 757,28 | 108,84 | 5,442 | 417 | 6,257 |
| 100,0 | 760,00 | 108,14 | 407 | 437 | 286 |

### V. Mischung von salpetersaurem Natron und schwefelsaurem Kali

Wegen der geringen Löslichkeit des schwefelsauren Kali enthielten die untersuchten Lösungen nur 5 und 10 Theile eines jeden Salzes.

**Tabelle der Spannkraftsverminderungen durch Mischungen von schwefelsaurem Kali und salpetersaurem Natron.**

| Temp. | Spannkraft des Wasserdampfs | Verminderungen durch | | Mittelwerth für 1 + 1 Thl. | | Werth für 1 + 1 durch Addition der Werthe f. KO.SO³ NaO.NO⁵ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 5 + 5 Thle. | 10 + 10 Thle. | beobachtet | berechnet | |
| | mm | mm | mm | mm | mm | |
| 18,1° C. | 15,55 | — | 0,50 | 0,050 | 0,087 | 0,105 |
| 21,8 | 19,42 | — | 0,70 | 070 | 090 | 135 |
| 22,4 | 20,14 | 0,45 | 1,00 | 097 | 114 | 139 |
| 25,8 | 24,69 | — | 1,00 | 100 | 136 | 171 |
| 26,3 | 25,44 | 0,50 | 1,09 | 106 | 144 | 177 |
| 30,2 | 31,91 | 0,89 | 1,78 | 178 | 171 | 221 |
| 30,6 | 32,65 | 0,99 | 1,98 | 198 | 186 | 226 |
| 34,4 | 40,45 | 0,99 | 2,18 | 211 | 230 | 281 |
| 37,9 | 49,04 | 1,34 | 2,88 | 281 | 279 | 340 |
| 39,0 | 52,03 | 1,29 | 2,78 | 271 | 296 | 360 |
| 43,7 | 66,72 | 1,39 | 3,16 | 303 | 380 | 461 |
| 44,1 | 68,15 | 2,18 | 4,21 | 426 | 388 | 470 |
| 46,7 | 77,88 | 2,03 | 4,10 | 409 | 443 | 537 |
| 49,1 | 87,93 | 2,61 | 5,32 | 528 | 501 | 607 |
| 49,5 | 89,73 | 2,38 | 4,95 | 490 | 511 | 620 |
| 53,2 | 107,69 | 2,97 | 5,84 | 588 | 613 | 735 |
| 55,0 | 117,47 | 3,16 | 6,38 | 636 | 666 | 802 |
| 55,6 | 120,92 | 3,46 | 6,82 | 686 | 689 | 830 |
| 58,4 | 138,10 | 3,75 | 7,60 | 756 | 786 | 944 |
| 59,8 | 147,55 | 4,35 | 8,70 | 870 | 838 | 1,014 |
| 62,3 | 165,45 | 4,35 | 8,80 | 877 | 940 | 127 |
| 63,9 | 177,92 | — | 9,57 | 957 | 1,007 | 203 |
| 65,5 | 191,21 | 5,58 | 11,26 | 1,121 | 068 | 296 |
| 68,5 | 218,37 | 6,37 | 12,60 | 265 | 243 | 474 |
| 68,7 | 220,28 | 6,52 | 13,15 | 312 | 254 | 487 |
| 71,7 | 250,68 | 7,16 | 14,32 | 432 | 425 | 682 |
| 73,8 | 274,31 | 8,30 | 16,50 | 653 | 562 | 837 |
| 75,0 | 288,51 | 7,79 | 15,50 | 553 | 641 | 935 |
| 77,5 | 320,20 | 9,25 | 18,45 | 847 | 826 | 2,131 |
| 78,2 | 329,54 | 9,32 | 18,64 | 864 | 878 | 188 |
| 80,8 | 366,35 | — | 20,50 | 2,050 | 2,087 | 421 |
| 81,5 | 376,85 | 10,45 | 20,99 | 098 | 147 | 490 |
| 83,9 | 414,76 | 12,12 | 23,95 | 404 | 363 | 722 |
| 84,4 | 423,00 | 11,90 | 23,65 | 370 | 411 | 773 |
| 87,5 | 477,38 | 13,98 | 27,50 | 770 | 720 | 3,102 |
| 89,8 | 521,41 | — | 32,10 | 3,210 | 972 | 351 |
| 92,0 | 566,76 | 16,55 | 32,45 | 266 | 3,226 | 630 |
| 95,2 | 638,47 | 18,48 | 36,88 | 689 | 639 | 4,046 |
| 98,2 | 712,39 | 20,40 | 41,35 | 4,119 | 4,061 | 462 |
| 100,0 | 760,00 | 21,04 | 42,08 | 208 | 332 | 727 |

6. Vergleichen wir auch hier wieder, um zunächst Aufschlufs zu erhalten über den Einflufs der Menge des gelösten Gemisches, die dem verschiedenen Concentrationsgrade der Lösungen entsprechenden Verminderungen bei ein und derselben Temperatur, so zeigt sich auch hier sofort, dafs die Verminderungen der Spannkraft proportional sind der Menge des in der Lösung enthaltenen Salzgemisches. Es ist auf den vier Tabellen, auf denen die Verminderungen für verschieden procentige Lösungen mitgetheilt sind, die Zahl der vierten Columne stets das Doppelte derjenigen in der dritten Columne, oder vielmehr dieselben sind respective das 10 und 20fache der in der ersten der mit Mittelwerthe für 1 + 1 überschriebenen Columnen enthaltenen Zahlen. Diese, die Verminderungen für die angenommene Einheit, wurden erhalten dadurch, dafs die Summe der in jeder Horizontalreihe enthaltenen Verminderungen durch die Summe der überschriebenen Procentgehalte, also in den Tabellen I, II, III, V durch 30, in Tab. IV durch 20 dividirt wurde.

Die Abweichungen von dieser Gesetzmäfsigkeit sind so klein, dafs sie vollständig innerhalb der Gränzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler bleiben, welche, wie ich früher nachwies, in Temperaturen über 60° leicht $3^{mm}$ erreichen können.

Es läfst sich darnach allgemein das Gesetz aufstellen:

»Wenn man in Wasser Substanzen auflöst, welche keine eigene Spannkraft besitzen, so vermindern dieselben die Spannkraft des Wasserdampfes direct proportional ihrer Menge.«

7. Auf diese Gesetzmäfsigkeit gestützt, können wir nun die Verminderungen durch ein Gemisch von Salzen mit den Verminderungen der Spannkraft, welche die einzelnen Salze, wenn sie in der gleichen Wassermenge gelöst wären, hervorrufen würden, vergleichen. Bekanntlich schliefst bei einer Lösung ein Salz, aufser bei einer chemischen Zersetzung und gleichzeitiger Entstehung einer unlöslichen Verbindung, das andere nicht aus; sie können zugleich in Lö-

sung seyn und zwar, nahezu wenigstens, jedes in solcher Quantität, als wenn das andere nicht zugegen wäre. Wir müssen daher auch hier annehmen, dafs die einzelnen Salze in der ganzen Wassermenge gelöst seyen, so dafs wir bezüglich 10 und 20 procentige Lösungen jeden Salzes haben. Ich habe auch hier, um allgemein vergleichbare Resultate zu haben, die Verminderungen für einprocentige Lösungen jeden Gemisches berechnet. Um mit diesen nun die Verminderungen durch die einzelnen Salze zu vergleichen, mufs man nach dem eben Gesagten die Summe der letztern nehmen. So ist z. B. die Summe der Verminderungen, welche ein Theil Kochsalz gelöst in 100 Wasser hervorbringt, die Gröfse, welche wir mit der Verminderung durch die angenommene Einheit des Gemisches vergleichen müssen. Diese Gröfsen müssen gleich seyn, wenn es, wie in §. 5 bemerkt wurde, gestattet seyn soll, aus den Spannkräften zweier Lösungen die Spannkräfte eines Gemisches derselben zu berechnen.

Bei Vergleichung dieser Gröfsen finden wir nun aber, dafs sie nicht gleich sind, ja dafs sie nicht einmal in einem constanten Verhältnisse zu einander stehen. Die Gesetze des Verlaufes der Verminderungen sind für die Gemische durchweg von jenen berechneten ganz verschieden, ja selbst der Charakter dieser Verschiedenheit ist für jedes Gemisch ein besonderer. Gehen wir dieselben einzeln durch.

### 1. Gemisch von Glaubersalz und Kochsalz.

Aus einzelnen Werthen der Verminderungen berechnet sich für die Verminderungen durch dieses Gemisch die Formel

$$NaCl + NaO.SO^3 \quad V = 0{,}00931\ T - 0{,}00000137\ T^2$$

wenn $V$ die der Spannkraft $T$ des Dampfes von reinem Wasser entsprechende Verminderung durch die angenommene Einheit des Gemisches ist. Die Betrachtung der beiden vorletzten Columnen der ersten Tabelle zeigt, dafs dieselbe die beobachteten Werthe mit hinreichender Genauigkeit wiedergiebt.

Für die einzelnen Salze ergaben frühere Beobachtungen

$$
\begin{array}{lll}
\text{für} & NaCl & V = 0{,}00601\ T \\
\text{»} & NaO.SO^3 & V = 0{,}00236\ T \\
\hline
NaCl + NaO.SO^3 & & V = 0{,}00837\ T
\end{array}
$$

Während also für die getrennten Lösungen das Verhältnifs

$$\frac{V}{T} = \text{Const.}$$

ist es hier, obwohl eine *chemische* Einwirkung der beiden Salze auf einander *nicht* möglich ist, eine mit wachsender Temperatur abnehmende Function derselben. Es ist dieses um so auffallender, da sich die Gleichung für die Verminderungen durch Kochsalz auch in Temperaturen über 100° noch gültig erweist.

II. **Salpetersaures Kali und salpetersaures Natron.**

Auch bei diesen Salzen ist eine chemische Einwirkung nicht möglich; nichtsdestoweniger folgen die Verminderungen des Gemisches und die der getrennten Lösungen ganz verschiedenen Gesetzen. Die durch Addition der für die einzelnen Salze gültigen Ausdrücke sich ergebende Gleichung ist:

$$
\begin{array}{rl}
KO.NO^5 & V = 0{,}001965\ T + 0{,}00000108\ T^2 \\
NaO.NO^5 & V = 0{,}00315\ \ T + 0{,}00000090\ T^2 \\
\hline
KO.NO^5 + NaO.NO^5 & V = 0{,}005115\ T + 0{,}00000198\ T^2
\end{array}
$$

Die durch das Gemisch dieser beiden Salze hervorgebrachten Verminderungen fügen sich *nicht einer* einzigen Gleichung, sondern wir müssen um sie wiederzugeben in niedern Temperaturen einen anderen Interpolationsausdruck anwenden, als in höheren. Bis gegen 73° oder bis $T = 265$ folgen sie der Gleichung

$$V = 0{,}005009\ T + 0{,}00000291\ T^2$$

in höheren Temperaturen bis zum Siedepunkte

$$V = 0{,}00576\ T$$

Die Curve hat also bei 73° einen singulären Punkt, und geht da in eine gerade Linie über.

Die bei den Lösungen der getrennten Salze beobachteten Erscheinungen boten in der Nähe der Siedetemperatur etwas Aehnliches. Die Verminderungen beider Salze folgten den für sie aufgestellten Gleichungen nur bis gegen 100°, die Verminderungen für Salpeter nahmen von da an wieder ab, um bei 110° den, wie es schien, von da ab constanten Werth 1,68$^{mm}$ zu erhalten, während sie für salpetersaures Natron äufserst langsam, fast proportional der Temperatur zunahmen.

Die übrigen untersuchten Gemische, bei denen eine chemische Wechselwirkung der in Lösung enthaltenen Salze möglich ist, zeigen in ihrem Verhalten die auffallendste Aehnlichkeit; für alle ist das Verhältnifs

$$\frac{V}{T} = \text{Const.}$$

während die aus den Spannkraftsverminderungen der getrennten Lösungen gebildeten Ausdrücke die gröfste Verschiedenheit zeigen.

III. Kochsalz und salpetersaures Kali.

Die beobachteten, durch Lösung des Gemisches hervorgebrachten, Verminderungen ergeben die Gleichung:

$$V = 0{,}00838\ T$$

während die Addition der beiden für die Verminderungen durch die einzelnen Salze gültigen Gleichungen

$$\begin{array}{rl} \text{Na Cl} & V = 0{,}00601\ \ T \\ \text{KO . NO}^5 & V = 0{,}001965\ T + 0{,}00000108\ T^2 \\ \hline \text{Na Cl} + \text{KO . NO}^5 & V = 0{,}00797\ \ T + 0{,}00000108\ T^2 \end{array}$$

ergiebt.

IV. Für ein Gemisch aus gleichen Theilen Chlorkalium und salpetersaurem Natron würden die früher gefundenen Zahlen die Gleichung ergeben:

$$\begin{array}{rl} \text{KCl} & V = 0{,}00390\ T + 0{,}000000538\ T^2 \\ \text{NaO . NO}^5 & V = 0{,}00315\ T + 0{,}000000907\ T^2 \\ \hline \text{KCl} + \text{NaO . NO}^5 & V = 0{,}00705\ T + 0{,}000001445\ T^2 \end{array}$$

während die beobachteten Zahlen für das Gemisch aus Chlorkalium und salpetersaurem Natron ergeben

$$V = 0{,}00715\ T$$

Die durch die Lösung dieses Salzgemisches hervorgebrachten Verminderungen sind also um vieles kleiner, als die durch ein Gemisch von Kochsalz und Kalisalpeter veranlafsten.

V. Schwefelsaures Kali und salpetersaures Natron.

Aus den Versuchen ergiebt sich

$$V = 0{,}00570\ T$$

während die für die einzelnen Salze früher gefundenen Ausdrücke ergeben:

$$KO.SO^3 \quad V = 0{,}00383\ T - 0{,}0000019\ T^2$$
$$NaO.NO^5 \quad V = 0{,}00315\ T + 0{,}000000907\ T^2$$
$$KO.SO^3 + NaO.NO^5 \quad V = 0{,}00698\ T - 0{,}000000993\ T^2$$

Nach den Untersuchungen von Berthollet findet bei solchen Salzlösungen eine wechselseitige Zersetzung in der Weise statt, dafs die vier möglichen Salze, welche aus den beiden in Lösung vorhandenen sich bilden können, wirklich entstehen. Bei den beiden Gemischen III. und IV. ist es jedoch nicht möglich eine Combination der vier möglichen Salze so zusammenzustellen, dafs aus den für die einzelnen Salze gültigen Werthen für $V$ ein linearer Ausdruck für das Gemisch sich ergeben könnte. Anders jedoch bei dem Gemische V. Dort ergiebt sich im Gegentheil durch Addition der vier Gleichungen für die möglichen Salze ein fast linearer Ausdruck für $V$, der noch dazu mit der aus den Beobachtungen hergeleiteten Interpolationsgleichung nahe zusammenfällt.

$$KO\ .\ SO^3 \quad V = 0{,}00383\ T - 0{,}0000019\ T^2$$
$$NaO.NO^5 \quad V = 0{,}00315\ T + 0{,}0000009\ T^2$$
$$NaO.SO^3 \quad V = 0{,}00236\ T$$
$$KO\ .\ NO^5 \quad V = 0{,}00196\ T + 0{,}0000010\ T^2$$
$$\Sigma = 0{,}01130\ T$$
$$\tfrac{1}{2}\ \Sigma = 0{,}00565\ T$$

Letzterer Ausdruck, welchen wir nehmen müssen, da bei dieser Zersetzung nur $\frac{1}{2}$ Theil jeden Salzes in Lösung seyn kann, fällt aber mit dem aus den Beobachtungen erhaltenen sehr nahe zusammen.

8. Wie sich also beim Vergleiche der einzelnen Salze in Bezug auf die Gröſse der Verminderungen und den Verlauf, den sie in den verschiedenen Temperaturen nehmen, keine Gesetzmäſsigkeit zeigt, so auch bei der Vergleichung der durch Salzgemische hervorgebrachten Verminderungen mit jenen. Wir sind nicht im Stande, aus den für die einzelnen Salze gültigen Gleichungen die der Gemische herzuleiten; dieselben sind merklich von einander verschieden, und selbst das Zeichen der Verschiedenheit ist keineswegs allgemein dasselbe, so daſs jedes Gemisch sich wie ein selbstständiges Salz verhält. Auffallend ist es dabei, daſs für die Gemische, bei welchen eine doppelte Zersetzung möglich ist, das Verhältniſs der beiden Gleichungen, wenn auch nicht quantitativ, so doch qualitativ dasselbe ist; daſs bei allen, während bei den aus den Verminderungen durch die einzelnen Salze gebildeten Gleichungen $b$ nicht 0 ist, die aus den Versuchen sich ergebenden Gleichungen stets das Verhältniſs

$$\frac{V}{T} = a$$

haben. Es ist dieses jedoch zu wenig, soweit es jetzt zu erkennen ist, in der Natur der Sache begründet, und zugleich für zu wenig Gemische constatirt, als daſs es gestattet wäre, daraus einen allgemeinen Schluſs zu ziehen.

9. Die an den Gemischen mit gleichem Gehalt der verschiedenen Salze beobachteten Erscheinungen liefern also auf das unzweideutigste den Beweis, daſs auch die Salze, welche wegen Gleichheit ihrer Säure oder Basis chemisch auf einander einzuwirken nicht vermögen, in ihrem Verhalten zum Wasser, wenn sie zugleich in Lösung sind, sich gegenseitig modificiren. Den Grund der Modification aufzufinden möchte schwer halten; die Art derselben jedoch einigermaſsen zu verfolgen, ob vielleicht ein Salz vorzugs-

weise ändernd einwirke, ist man im Stande, indem man das Verhältnifs der Salze zu einander in den Gemischen variirt. Ich habe das für die beiden ersten Gemische, in denen die Salze entweder gleiche Säure oder Basis haben, gethan, indem ich Lösungen von Kochsalz und Glaubersalz im Verhältnifs 1 : 2, 1 : $\frac{3}{2}$, 1 : $\frac{2}{3}$, 1 : $\frac{1}{2}$ und solche von Gemischen aus Natron- und Kali-Salpeter, welche in gleichen Verhältnissen dargestellt waren, untersuchte. Die angewandten Lösungen enthielten 10 : 20, 10 : 15, 15 : 10, 10 : 5 Theile der verschiedenen Salze; die erhaltenen Zahlen sind auf Tabelle VI und VII zusammengestellt.

**Tabelle der Spannkraftsverminderungen durch Gemische von Kochsalz und Glaubersalz.**

| Temp. | Spannkraft d. Wasserdampfs | Verminderungen durch | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 5 Thl. NaCl $10 NaOSO^3$ | 10 NaCl $20 NaOSO^3$ | 10 NaCl $15 NaOSO^3$ | 15 NaCl $10 NaOSO^3$ | 10 NaCl $5 NaOSO^3$ |
| | mm | mm | mm | mm | mm | mm |
| 25,5°C. | 17,93 | 0,90 | 2,00 | 1,55 | 2,00 | 0,90 |
| 20,5 | 17,93 | 1,00 | 2,00 | 1,75 | 2,48 | 1,20 |
| 21,1 | 22,31 | 1,40 | 2,80 | 2,24 | 3,20 | 1,50 |
| 27,8 | 27,77 | 1,65 | 3,30 | 2,85 | 3,90 | 1,90 |
| 30,3 | 32,19 | 2,00 | 3,99 | 3,29 | 4,58 | 2,09 |
| 31,0 | 33,40 | 1,99 | 4,28 | 3,46 | 4,67 | 2,38 |
| 33,7 | 38,90 | 2,58 | 4,94 | 4,24 | 5,56 | 2,88 |
| 33,8 | 39,00 | 2,19 | 4,97 | 4,14 | 5,46 | 2,74 |
| 36,9 | 45,00 | 2,58 | 5,40 | 4,66 | 5,75 | 3,20 |
| 37,4 | 48,00 | 2,88 | 5,85 | 4,86 | 6,54 | 3,36 |
| 40,4 | 56,60 | 3,27 | 6,74 | 5,76 | 7,68 | 4,07 |
| 40,6 | 57,00 | 3,22 | 6,74 | 5,76 | 7,28 | 4,02 |
| 43,0 | 64,34 | 3,77 | 7,64 | 6,61 | 8,68 | 4,76 |
| 44,1 | 68,00 | — | 8,17 | 6,85 | 8,82 | 4,86 |
| 46,5 | 77,15 | 4,51 | 9,02 | 7,58 | 10,00 | 5,55 |
| 46,9 | 78,00 | 4,36 | 9,32 | 7,83 | 10,19 | 5,45 |
| 48,5 | 85,49 | — | 9,75 | 8,17 | 10,98 | 6,08 |
| 49,8 | 91,23 | — | 10,78 | 9,30 | 11,98 | 6,72 |
| 52,8 | 105,45 | 6,04 | 12,48 | 10,90 | 13,57 | 7,81 |
| 54,8 | 116,17 | 6,60 | 13,47 | 11,50 | 14,55 | 8,41 |
| 57,0 | 129,25 | 7,29 | 14,51 | 12,72 | 16,69 | 8,55 |
| 59,7 | 146,70 | 7,54 | 16,13 | 13,77 | 17,44 | 9,74 |
| 61,5 | 159,48 | 8,93 | 18,25 | 15,86 | 20,07 | 11,08 |
| 63,9 | 178,27 | 10,20 | 20,00 | 17,14 | 21,76 | 12,36 |
| 64,8 | 185,37 | 10,35 | 20,64 | 17,76 | 23,00 | 12,89 |
| 67,0 | 204,37 | 11,20 | 22,72 | 19,72 | 24,85 | 13,90 |
| 69,0 | 223,16 | 12,45 | 25,05 | 21,80 | 27,78 | 15,52 |

| Temp. | Spann-kraft d. Wasser-dampfs | Verminderungen durch | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 5 Thl. NaCl 10NaOSO$^3$ | 10 Na Cl 20NaOSO$^3$ | 10 Na Cl 15NaOSO$^3$ | 15 Na Cl 10NaOSO$^3$ | 10 Na Cl 5 NaO SO$^3$ |
| ° C. | mm | mm | mm | mm | mm | mm |
| 71,8 | 251,93 | 13,35 | 27,50 | 24,00 | 30,78 | 16,89 |
| 73,9 | 275,48 | — | 30,35 | 26,60 | 33,60 | 18,15 |
| 76,4 | 305,23 | 16,86 | 33,80 | 29,56 | 38,15 | 20,90 |
| 79,2 | 343,73 | 18,26 | 37,95 | 33,65 | 41,80 | 22,68 |
| 81,5 | 377,06 | 20,80 | 41,60 | 36,00 | 45,88 | 24,54 |
| 84,2 | 419,57 | 21,90 | 44,50 | 38,53 | 49,40 | 27,09 |
| 85,9 | 448,38 | 24,20 | 49,60 | | 53,70 | 29,76 |
| 89,5 | 515,53 | 26,90 | 52,64 | | 60,00 | 33,50 |
| 91,2 | 550,00 | 28,55 | 57,09 | | 64,34 | 35,75 |
| 94,4 | 620,00 | 30,90 | 62,70 | | 70,90 | 39,40 |
| 95,9 | 655,12 | 33,26 | 66,95 | | 75,94 | 42,10 |
| 98,3 | 714,97 | 37,00 | 75,61 | | 84,50 | 47,82 |
| 100,4 | 770,00 | 40,16 | — | | 89,50 | 51,75 |

Das Gemisch aus 10NaCl + 15NaOSO$^3$ wurde in einer andern Reihe weiter untersucht, da der Pfropf der Röhre plötzlich undicht wurde; die Werthe sind

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 86,4 | 457,28 | | | 43,00 | | |
| 88,1 | 488,65 | | | 45,60 | | |
| 90,1 | 527,47 | | | 48,62 | | |
| 92,1 | 568,39 | | | 52,00 | | |
| 95,4 | 643,86 | | | 59,58 | | |
| 97,7 | 700,00 | | | 64,36 | | |
| 99,9 | 757,28 | | | 69,71 | | |

**Tabelle der Spannkraftsverminderungen durch Gemische von Kali- und Natron-Salpeter.**

| Temp. | Spannkraft des Wasser-dampfes | Verminderungen durch | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 NaO NO$^5$ 20 KO NO$^5$ | 10 NaO NO$^5$ 15 KO NO$^5$ | 15 NaO NO$^5$ 10 KO NO$^5$ | 10 NaO NO$^5$ 5 KO NO$^5$ |
| | mm | mm | mm | mm | mm |
| 34,7° C. | 41,13 | 2,28 | 1,89 | 3,08 | 1,49 |
| 36,6 | 45,65 | 2,78 | 2,09 | 3,57 | 1,79 |
| 36,9 | 46,45 | 2,88 | 2,58 | 3,49 | 1,99 |
| 39,2 | 52,60 | 3,47 | 3,08 | 4,06 | 2,39 |
| 40,4 | 56,10 | 3,57 | 3,17 | 3,88 | 2,19 |
| 43,2 | 65,00 | 4,16 | 3,77 | 4,75 | 2,83 |
| 43,4 | 65,70 | 4,26 | 3,77 | 5,05 | 2,88 |
| 46,6 | 77,35 | 4,95 | 4,36 | 5,45 | 3,37 |
| 48,4 | 84,86 | 5,44 | 4,95 | 6,13 | 3,81 |
| 49,1 | 87,93 | 6,23 | 5,24 | 6,73 | 3,95 |
| 50,6 | 94,60 | 6,53 | 5,54 | 7,13 | 4,25 |

| Temp. | Spannkraft des Wasserdampfes | Verminderungen durch | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $10\,NaO\,NO^5$ $20\,KO\,NO^5$ | $10\,NaO\,NO^5$ $15\,KO\,NO^5$ | $15\,NaO\,NO^5$ $10\,KO\,NO^5$ | $10\,NaO\,NO^5$ $5\,KO\,NO^5$ |
| | mm | mm | mm | mm | mm |
| 52,1° C. | 102,04 | 7,02 | 6,08 | 7,57 | 4,41 |
| 54,8 | 116,36 | 8,07 | 7,04 | 8,71 | 4,94 |
| 57,1 | 129,87 | 9,99 | 8,52 | 10,25 | 6,60 |
| 58,2 | 136,80 | 9,84 | 8,45 | 10,94 | 6,71 |
| 59,2 | 143,36 | 10,49 | 8,70 | 10,88 | 6,80 |
| 60,3 | 150,89 | 10,67 | 9,19 | 11,07 | 7,01 |
| 62,3 | 165,39 | 12,16 | 9,89 | 11,87 | 7,51 |
| 64,6 | 183,63 | 12,96 | 12,09 | 13,36 | 8,60 |
| 66,3 | 198,15 | 14,35 | 12,16 | 15,12 | 9,49 |
| 68,5 | 218,35 | 16,00 | 13,32 | 16,19 | 10,35 |
| 70,3 | 236,18 | 17,28 | 14,71 | 17,97 | 11,43 |
| 72,5 | 259,57 | 19,37 | 16,50 | 19,57 | 13,22 |
| 74,4 | 281,37 | 20,36 | 17,79 | 20,46 | 14,30 |
| 76,1 | 302,10 | 22,60 | 19,24 | 22,60 | 14,40 |
| 78,6 | 334,79 | 25,55 | 21,90 | 25,55 | 17,25 |
| 80,1 | 356,10 | 26,71 | 23,75 | 26,71 | 17,24 |
| 82,2 | 387,56 | 30,00 | 25,12 | 30,00 | 18,02 |
| 84,2 | 419,57 | 30,85 | 26,80 | 30,95 | 21,25 |
| 86,4 | 457,28 | 35,00 | 30,25 | 35,70 | 23,13 |
| 88,1 | 488,65 | 38,49 | 32,81 | 37,52 | 23,21 |
| 90,1 | 527,47 | 40,35 | 34,43 | 38,37 | 25,50 |
| 92,1 | 568,39 | 44,60 | 37,90 | 43,32 | 28,51 |
| 95,4 | 643,86 | 51,02 | 43,55 | 48,57 | 33,31 |
| 97,7 | 700,00 | 54,54 | 46,10 | 52,56 | 34,55 |
| 90,85 | 756,12 | 61,38 | 53,44 | 59,00 | 37,91 |

Die direct erhaltenen Zahlen sind jedoch nicht vergleichbar, da in den Lösungen beide Salze in verschiedenen Mengen auftreten. Ich habe daher, ganz in derselben Weise wie früher, gestützt auf das Gesetz, dafs die Verminderungen der Spannkraft proportional sind den gelösten Salzmassen, vorausgesetzt, dafs deren Zusammensetzung ungeändert bleibe, welches auch hier wieder (Tabelle VI. Spalte 3 und 4) sich bestätigt, die Zahlen auf die Einheiten der gelösten Salze reducirt, welche gleichen Quantitäten des einen Salzes entsprechen, und die so direct vergleichbaren Zahlen auf Tabelle VI *a* für die Gemische aus Kochsalz und Glaubersalz zugleich mit den, nach den sofort näher zu bezeichnenden Gleichungen, berechneten zusammengestellt.

## Tabelle der auf die Einheit Salz reducirten Werthe der Spannkrafts-verminderungen durch verschiedene Mischungen von Kochsalz und Glaubersalz.

| Temperatur | Spannkraft d. Wasserdampfs | Verminderungen durch Gemiche aus 1 NaCl 2NaO.SO³ | | 1 NaCl $\frac{2}{3}$NaO.SO³ | | 1 NaCl $\frac{1}{2}$NaO.SO³ | | 1 NaCl $\frac{1}{4}$NaO.SO³ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | beob. | ber. | beob. | ber. | beob. | ber. | beob. | ber. |
| ° C. | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm |
| 20,5 | 17,93 | 0,200 | 0,206 | 0,155 | 0,182 | 0,133 | 0,153 | 0,090 | 0,113 |
| 20,5 | 17,93 | 201 | 206 | 175 | 182 | 160 | 153 | 120 | 113 |
| 24,1 | 22,31 | 280 | 292 | 224 | 224 | 213 | 187 | 150 | 147 |
| 27,8 | 27,77 | 330 | 328 | 285 | 285 | 260 | 238 | 190 | 185 |
| 30,3 | 32,19 | 400 | 390 | 329 | 329 | 305 | 280 | 209 | 207 |
| 31,0 | 33,40 | 416 | 404 | 346 | 336 | 316 | 282 | 238 | 222 |
| 33,7 | 38,90 | 504 | 474 | 424 | 398 | 370 | 332 | 288 | 260 |
| 33,8 | 39,00 | 480 | 475 | 414 | 399 | 364 | 333 | 274 | 261 |
| 36,9 | 45,00 | 532 | 555 | 466 | 468 | 383 | 383 | 320 | 301 |
| 37,4 | 48,00 | 582 | 579 | 486 | 486 | 436 | 409 | 336 | 321 |
| 40,4 | 56,60 | 666 | 675 | 576 | 566 | 512 | 474 | 407 | 373 |
| 40,6 | 57,00 | 666 | 678 | 576 | 568 | 485 | 479 | 402 | 376 |
| 43,0 | 64,34 | 744 | 770 | 661 | 646 | 578 | 542 | 476 | 418 |
| 44,1 | 68,00 | 817 | 817 | 685 | 685 | 588 | 576 | 486 | 445 |
| 46,5 | 77,15 | 902 | 923 | 758 | 776 | 666 | 651 | 555 | 515 |
| 46,9 | 78,00 | 912 | 926 | 783 | 779 | 679 | 661 | 545 | 520 |
| 48,5 | 85,49 | 974 | 1,016 | 817 | 856 | 732 | 725 | 608 | 570 |
| 49,8 | 91,23 | 1,018 | 087 | 930 | 915 | 799 | 767 | 672 | 610 |
| 52,8 | 105,45 | 234 | 251 | 1,090 | 1,054 | 901 | 886 | 781 | 702 |
| 54,8 | 116,17 | 338 | 378 | 150 | 162 | 970 | 978 | 841 | 775 |
| 57,0 | 129,25 | 446 | 528 | 272 | 289 | 1,112 | 1,083 | 855 | 863 |
| 59,7 | 146,70 | 578 | 726 | 377 | 454 | 168 | 214 | 974 | 974 |
| 61,5 | 159,58 | 812 | 870 | 586 | 580 | 338 | 338 | 1,108 | 1,063 |
| 63,9 | 178,27 | 2,040 | 2,086 | 714 | 763 | 451 | 490 | 236 | 191 |
| 64,8 | 185,27 | 066 | 146 | 776 | 830 | 533 | 543 | 289 | 237 |
| 67,0 | 204,37 | 261 | 297 | 912 | 2,012 | 656 | 694 | 390 | 364 |
| 69,0 | 223,16 | 505 | 599 | 2,180 | 191 | 852 | 848 | 552 | 500 |
| 71,8 | 251,93 | 723 | 907 | 400 | 464 | 2,052 | 2,091 | 698 | 685 |
| 73,9 | 275,48 | 3,035 | 3,157 | 660 | 679 | 240 | 265 | 805 | 839 |
| 76,4 | 305,23 | 377 | 470 | 950 | 956 | 543 | 494 | 2,090 | 2,040 |
| 79,2 | 343,73 | 780 | 890 | 3,365 | 3,302 | 786 | 801 | 268 | 294 |
| 81,5 | 377,06 | 4,160 | 4,220 | 600 | 608 | 3,059 | 3,066 | 454 | 522 |
| 84,2 | 419,57 | 430 | 670 | 853 | 978 | 300 | 391 | 709 | 747 |
| 85,9 | 448,38 | 950 | 950 | | | 600 | 611 | 976 | 997 |
| 89,5 | 515,53 | 5,302 | 5,544 | | | 4,000 | 4,117 | 3,350 | 3,445 |
| 91,2 | 550,00 | 709 | 937 | | | 297 | 378 | 575 | 675 |
| 94,4 | 620,00 | 6,240 | 6,543 | | | 730 | 892 | 940 | 4,045 |
| 95,9 | 655,12 | 675 | 871 | | | 5,063 | 5,144 | 4,210 | 251 |
| 98,3 | 714,97 | 7,507 | 7,416 | | | 633 | 575 | 782 | 776 |

| Temperatur | Spannkraft d. Wasserdampfs | Verminderungen durch Gemische aus 1 NaCl 2 NaO SO³ | | 1 NaCl $\frac{3}{2}$ NaO SO³ | | 1 NaCl $\frac{2}{3}$ NaO SO³ | | 1 NaCl $\frac{1}{2}$ NaO SO³ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | beob | ber. | beob. | ber. | beob. | ber. | beob. | ber. |
| °C. | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm |
| 100,4 | 770,00 | 8,032 | 7,900 | | | 5,966 | 5,966 | 5,175 | 5,158 |
| 86,4 | 451,28 | | | 4,300 | 4,311 | | | | |
| 88,1 | 488,65 | | | 560 | 577 | | | | |
| 90,1 | 527,17 | | | 4,862 | 4,908 | | | | |
| 92,1 | 568,39 | | | 5,200 | 5,231 | | | | |
| 95,4 | 643,86 | | | 928 | 862 | | | | |
| 97,7 | 700,00 | | | 6,436 | 6,314 | | | | |
| 99,0 | 757,28 | | | 972 | 750 | | | | |

**10.** Es zeigt sich nun zunächst, wenn wir bei dem Gemische mit dem geringsten Glaubersalzgehalte beginnen, dafs die beobachteten Zahlen mit hinreichender Genauigkeit sich der linearen Gleichung

$$V = 0{,}00669\ T$$

anschliefsen, worin $V$ die der Spannkraft $T$ des Dampfes aus reinem Wasser entsprechende Verminderung bedeutet. Die gröfste Abweichung, welche zwischen den direct beobachteten und hiernach berechneten Zahlen auftritt, beträgt 1,05$^{mm}$, bei 94,4°, eine Abweichung, welche durchaus innerhalb der Gränzen der möglichen Beobachtungsfehler liegt. Die diesem Gemische entsprechenden Verminderungen der Spannkraft lassen sich also ebenso wie die durch die einzelnen Salze hervorgebrachten Verminderungen in der bereits mehrfach benutzten Darstellungsweise in einem Coordinatensystem, dessen Abscissen die Spannkräfte des Wasserdampfes, dessen Ordinaten die den einzelnen Spannkräften entsprechenden Verminderungen bedeuten, durch eine gerade Linie darstellen. Vergleichen wir aber die Coëfficienten dieses Ausdruckes mit jenem, welcher sich aus den für die einzelnen Salze gültigen, wenn sie einzeln in der gleichen Wassermenge gelöst wären, ergiebt, so zeigt sich, dafs der aus den Beobachtungen folgende um ein Bedeutendes kleiner ist. Durch diese Rechnung wird

$$V = 0{,}00601\ T + \tfrac{1}{2} \,.\, 0{,}00236\ T = 0{,}00718\ T$$

Die Verminderungen sind also im Verhältnifs 669 : 718 klei-

ner, als sie seyn würden, wenn keine Einwirkung der Salze auf einander stattfände.

Die geringe Uebereinstimmung, welche sich hiernach zwischen den einzelnen Salzen und dem Gemische noch findet, indem die durch jene hervorgebrachten Verminderungen zu diesem in einem constanten Verhältnisse stehen, verschwindet, sobald wir das Glaubersalz in dem Gemische um ein Geringes vermehren. Schon für das Gemisch, welches auf 1 Theil Kochsalz $\frac{4}{7}$ Glaubersalz enthält, ist die Gleichung, welche die Abhängigkeit der Spannkraftsverminderungen von den Spannkräften ausdrückt, nicht mehr linear; die darstellende Curve verläfst die gerade Linie und neigt sich gegen die Abscissenaxe, indem sie derselben ihre concave Seite zukehrt. Die Gleichung ist:

$$V = 0{,}00851\ T - 0{,}0000010\ T^2$$

während die aus den für die einzelnen Salze gültigen Ausdrücken berechnete

$$V = 0{,}00758\ T$$

seyn würde.

Je mehr Glaubersalz nun dem Gemische zugesetzt wird, um so gröfser wird die Abweichung von den aus den frühern Zahlen berechneten Gleichungen, um so stärker zugleich die Krümmung der Curve. Für das Gemisch aus 1 Theil Kochsalz und $\frac{8}{7}$ Glaubersalz wird

$$V = 0{,}01021\ T - 0{,}0000027\ T^2$$

während die berechnete seyn würde

$$V = 0{,}00955\ T$$

Für die Mischung aus 1 Theil Kochsalz und 2 Theilen Glaubersalz wird die Gleichung, welcher sich die beobachteten Zahlen anschliefsen

$$V = 0{,}01217\ T - 0{,}0000025\ T^2$$

die berechnete ist hingegen

$$K = 0{,}01073\ T$$

11. Es geht daraus hervor, dafs die Wirkung des Glaubersalzes hauptsächlich durch die Gegenwart des Kochsalzes modificirt wird, da die Abweichungen von den theoretisch berechneten Gleichungen mit den verschiedenen Mengen

Glaubersalz gewissermaſsen, wenn auch sehr wenig, regelmäſsig sich ändern.

12. Diese äuſserst auffallende Thatsache wiederholt sich in noch höherem Maaſse bei den Gemischen aus Kali- und Natron-Salpeter. Auch hiefür sind die Zahlen auf Gemische reducirt von der Einheit Natron-Salpeter mit der entsprechenden Quantität Kali-Salpeter (also $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$ etc.), und auf der folgenden Tabelle zugleich mit den nach den Interpolationsformeln berechneten zusammengestellt.

**Tabelle der auf die Einheit Salz reducirten Werthe der Spannkraftsverminderungen durch Gemische von Kali- und Natronsalpeter.**

| Temperatur | Spannkraft d. Wasserdampfs | Verminderungen durch Gemische von | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $1 NaO . NO^5$ $2 KO . NO^5$ | | $1 NaO . NO^5$ $\frac{3}{2} KO . NO^5$ | | $1 NaO . NO^5$ $\frac{2}{3} KO . NO^5$ | | $1 NaO . NO^5$ $\frac{1}{2} KO . NO^5$ | |
| | | beob. | ber. | beob. | ber. | beob | ber. | beob. | ber. |
| °C. | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm |
| 34,7 | 41,15 | 0,228 | 0,273 | 0,189 | 0,235 | 0,205 | 0,189 | 0,149 | 0,177 |
| 36,6 | 45,65 | 278 | 288 | 209 | 261 | 238 | 211 | 179 | 195 |
| 36,9 | 46,45 | 288 | 295 | 258 | 267 | 232 | 212 | 199 | 200 |
| 39,2 | 52,60 | 347 | 339 | 308 | 304 | 270 | 244 | 239 | 227 |
| 40,4 | 56,10 | 357 | 366 | 317 | 326 | 260 | 260 | 219 | 244 |
| 43,2 | 65,00 | 416 | 426 | 377 | 379 | 317 | 303 | 283 | 284 |
| 43,4 | 65,70 | 426 | 430 | 377 | 384 | 337 | 307 | 288 | 287 |
| 46,6 | 77,35 | 495 | 508 | 436 | 451 | 363 | 361 | 337 | 337 |
| 48,4 | 84,86 | 544 | 561 | 495 | 498 | 409 | 395 | 381 | 373 |
| 49,1 | 87,93 | 623 | 586 | 524 | 517 | 450 | 415 | 395 | 387 |
| 50,6 | 94,60 | 653 | 631 | 554 | 557 | 475 | 448 | 425 | 416 |
| 51,2 | 102,04 | 702 | 679 | 608 | 601 | 505 | 484 | 444 | 441 |
| 54,8 | 116,36 | 807 | 775 | 704 | 686 | 580 | 553 | 494 | 513 |
| 57,1 | 129,87 | 999 | 876 | 852 | 763 | 683 | 624 | 660 | 578 |
| 58,2 | 136,80 | 984 | 923 | 845 | 816 | 699 | 659 | 671 | 605 |
| 59,2 | 143,36 | 1,049 | 965 | 870 | 853 | 725 | 702 | 680 | 637 |
| 60,3 | 150,89 | 067 | 1,021 | 919 | 903 | 739 | 731 | 701 | 674 |
| 62,3 | 165,39 | 216 | 125 | 989 | 1,023 | 991 | 800 | 751 | 740 |
| 64,6 | 183,63 | 296 | 259 | 1,209 | 104 | 890 | 896 | 860 | 840 |
| 66,3 | 198,15 | 435 | 361 | 216 | 200 | 1,008 | 977 | 949 | 890 |
| 68,5 | 218,35 | 600 | 508 | 332 | 322 | 080 | 1,010 | 1,035 | 987 |
| 70,3 | 236,18 | 728 | 643 | 471 | 443 | 198 | 181 | 143 | 1,073 |
| 72,5 | 259,57 | 937 | 825 | 650 | 600 | 305 | 308 | 322 | 181 |
| 74,4 | 281,37 | 2,036 | 986 | 779 | 740 | 364 | 416 | 430 | 282 |
| 76,1 | 302,10 | 260 | 2,140 | 924 | 879 | 516 | 522 | 440 | 383 |
| 78,6 | 334,79 | 555 | 409 | 2,190 | 2,095 | 703 | 683 | 725 | 557 |
| 80,1 | 356,10 | 671 | 577 | 375 | 298 | 780 | 794 | 724 | 648 |
| 82,2 | 387,56 | 3,000 | 837 | 512 | 462 | 2,000 | 950 | 802 | 807 |
| 84,2 | 419,57 | 085 | 3,093 | 680 | 685 | 063 | 2,101 | 2,125 | 963 |

| Temperatur | Spannkraft d. Wasserdampfs | Verminderungen durch Gemische von | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 NaO NO⁵ 2 KO NO⁵ | | 1 NaO NO⁵ $\frac{3}{2}$ KO NO⁵ | | 1 NaO NO⁵ $\frac{2}{3}$ KO NO⁵ | | 1 NaO NO⁵ $\frac{1}{2}$ KO NO⁵ | |
| | | beob. | ber. | beob. | ber. | beob. | ber. | beob. | ber. |
| °C. | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm |
| 86,4 | 457,28 | 3,500 | 3,413 | 3,025 | 2,955 | 2,380 | 2,303 | 2,313 | 2,132 |
| 88,1 | 488,65 | 849 | 680 | 281 | 3,337 | 501 | 464 | 321 | 323 |
| 90,1 | 527,47 | 4,035 | 4,028 | 443 | 469 | 558 | 656 | 550 | 520 |
| 92,1 | 568,39 | 460 | 388 | 790 | 776 | 888 | 862 | 851 | 748 |
| 95,4 | 643,86 | 5,120 | 5,088 | 4,352 | 4,352 | 3,238 | 3,238 | 3,331 | 3,147 |
| 97,7 | 700,00 | 454 | 621 | 610 | 802 | 504 | 528 | 455 | 458 |
| 99,85 | 756,12 | 6,138 | 6,167 | 5,348 | 5,253 | 933 | 810 | 791 | 769 |

13. Die Interpolationsformeln, nach welchen die als berechnet angegebenen Werthe gefunden wurden, wenn wir zugleich die früher erhaltenen für Gemische aus gleichen Quantitäten der beiden Salze zur Vergleichung hinzufügen, sind folgende:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 $NaO.NO^5$ | $\frac{1}{2}$ $KO.NO^5$ | | $V = 0{,}00432\ T + 0{,}0000009\ T^2$ |
| 1 » | $\frac{2}{3}$ » | { | $V = 0{,}00454\ T + 0{,}0000020\ T^2$ |
| | | | $V = 0{,}00504\ T$ |
| 1 » | 1 » | { | $V = 0{,}005009\ T + 0{,}0000029\ T^5$ |
| | | | $V = 0{,}00576\ T$ |
| 1 » | $\frac{3}{2}$ » | | $V = 0{,}00574\ T + 0{,}0000016\ T^2$ |
| 1 » | 2 » | | $V = 0{,}00642\ T + 0{,}0000023\ T^2$ |

Für die Gemische aus 1 und $\frac{2}{3}$, 1 und 1 sind je zwei Gleichungen angegeben. Die erstere, mit einem quadratischen Gliede giebt die beobachteten Werthe bei beiden wieder bis zu einer Temperatur von 72 — 73°, indem bei dem Gemische 1 : $\frac{2}{3}$ die erste Gleichung in die zweite übergeht für $T = 250^{mm}$, bei 1 : 1 für $T = 263^{mm}$. In höheren Temperaturen gilt dann die lineare Gleichung bis 100°, der Temperaturgränze, bis zu welcher meine Beobachtungen reichen.

Stellen wir diesen Interpolationsformeln diejenigen gegenüber, welche gültig seyn würden, wenn die Salze ihre Wirkung auf das Wasser gegenseitig nicht modificirten, so sind dieselben folgende:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 Na O.NO$^5$ | $\frac{1}{2}$ KO.NO$^5$ | $V = 0{,}00398\ T + 0{,}00000144\ T^2$ |
| 1 » | $\frac{2}{3}$ » | $V = 0{,}00446\ T + 0{,}00000162\ T^2$ |
| 1 » | 1 » | $V = 0{,}00511\ T + 0{,}00000198\ T^2$ |
| 1 » | $\frac{3}{2}$ » | $V = 0{,}00559\ T + 0{,}00000252\ T^2$ |
| 1 » | 2 » | $V = 0{,}00707\ T + 0{,}0000030\ T^2$ |

Es wird überflüfsig seyn, hier die Vergleichung der einzelnen Interpolationsformeln unter einander, sowie mit den aus den früheren Zahlen erhaltenen durchzuführen. Das Auftreten zweier Curven mit singulären Punkten, die Unterbrechungen der Continuität in den Gleichungen zeigt schon, dafs von einer Regelmäfsigkeit in der Wechselwirkung der beiden Salze nach den verschiedenen Quantitäten nicht die Rede seyn kann. Gleiches würde sich bei der Zusammenstellung mit den aus den frühern Zahlen berechneten Ausdrücken ergeben. Für 1 Natron- $\frac{1}{2}$ Kali-Salpeter schneiden sich die beobachtete und berechnete Curve bei $T = 700$. indem der aus den Beobachtungen sich ergebende Ausdruck unterhalb gröfsere, oberhalb $T = 700$ kleinere Werthe für $V$ giebt, als der berechnete; die für $1 - \frac{2}{3}$ geltenden Curven schneiden sich schon bei $T = 200$ in gleichem Sinne, bevor also noch die beobachtete Curve ihren singulären Punkt erreicht hat; ein gleiches ist der Fall bei $1 - 1$ schon bei $T = 20$. Bei dem Gemische $1 : \frac{3}{2}$ ist der Kreuzungspunkt der beiden Curven wieder hinaufgerückt: er liegt bei $T = 104$, während die Ausdrücke für das Gemisch 1 Natron- 2 Kali-Salpeter nur bei $T = 0$ zusammentreffen, so zwar, dafs die berechnete Gleichung von Anfang an bedeutend gröfsere Werthe liefert.

14. Diese Thatsachen lehren uns also eine Klasse neuer Erscheinungen auf dem Gebiete der Molecularkräfte kennen, für die den physikalischen Grund anzugeben jetzt noch unmöglich ist; sie zeigen uns Aeufserungen von Kräften an einer Stelle, wo solche nicht erwartet werden konnten. Zugleich aber beweisen dieselben, dafs es auf diesem Wege nicht möglich ist, die Gesetze derselben kennen zu lernen. Ich habe es daher unterlassen, noch andere Gemische zu

untersuchen, besonders meine Versuche auf solche Gemische auszudehnen, in denen die Salze chemisch sich verändern können und nach **Berthollets** Untersuchungen in sehr verwickelter Weise auf einander wirken.

15. Wenn wir nun auch die Einzelnheiten der untersuchten Erscheinung nicht zu erklären vermögen, so ist es doch, wie ich bereits anderweitig bemerkte [1]), wohl keinem Zweifel unterworfen, dafs die Veränderung der Spannkraft des Wasserdampfes durch im Wasser gelöste, nicht mit eigener Dampfspannung begabte Stoffe Folge ist einer Anziehung, welche die im Wasser vertheilten Stofftheilchen auf die umgebenden Wassertheilchen, theils wenn sie noch nicht in Dampfform übergegangen, theils wenn sie bereits Dampf geworden sind, ausüben. Diese anziehende Kraft ruft die Verminderung hervor, letztere ist daher ein directes Maafs der erstern, bezogen auf die anziehende Kraft, welche die Wassertheilchen selbst bei der Bildung des Dampfes und auf den gebildeten Dampf selbst ausüben, zu dem wir durch folgende Betrachtung gelangen.

Die Wassertheilchen im flüssigen Wasser haften aneinander lediglich in Folge eines äufseren auf ihnen lastenden Druckes, wie wir daraus schliefsen müssen, dafs in einem Raume, in welchem kein Druck auf demselben lastet, Wasser als solches nicht existiren kann, sondern in Dampf sich verwandelt. Wir dürfen daher annehmen, dafs die Wassertheilchen in eben dem Verhältnifs stärker oder schwächer aneinander haften wie der äufsere Druck gröfser oder kleiner wird. Haften also unter dem Drucke $p$ die Wassertheilchen mit der Kraft $a$, unter $p'$ mit $a'$ aneinander, so ist

$$a : a' = p : p'$$

Eine Aenderung des äufseren Druckes ändert also die Kraft, welche erforderlich ist, um die Wassertheilchen aus der dem zweiten Aggregatszustande entsprechenden Gleichgewichtslage zu bringen, die Kraft also mit der sie aneinander haften. Dasselbe, was eine Aenderung des Druckes, bringt auch eine Aendernng der Temperatur hervor, so zwar, dafs

1) Diese Ann. Bd. CIII, S. 561.

Wasser von höherer Temperatur schon bei höherem äufserem Druck sich in Dampf verwandelt als Wasser von niedriger Temperatur. Durch Hinzuführen von Wärme vermindern wir also die Cohärenz (um einen kurzen Ausdruck einzuführen) der Wassertheilchen und heben sie schliefslich ganz auf, so dafs unter einem gegebenen Druck über eine gewisse Temperatur hinaus, und bei gegebener Temperatur unter einem geringeren als einem bestimmten Druck das Wasser als solches nicht mehr existiren kann, sondern sich in Dampf verwandeln mufs. Die Beziehung zwischen Druck und Temperatur giebt uns die als Function der letztern gegebene Spannkraft des Wasserdampfes, indem die Spannkraft des Dampfes uns das Minimum des Druckes angiebt, welches erforderlich ist, um die Wassertheilchen in der dem zweiten Aggregatzustande entsprechenden Gleichgewichtslage zu erhalten. Aus dieser Beziehung zwischen Siedetemperatur und Druck, sowie aus dem oben erwähnten Satze der Proportionalität von Cohärenz und Druck ist man berechtigt, den Schlufs zu ziehen, dafs die Wassertheilchen bei der höhern Temperatur $t'^{0}$ mit eben der Kraft aneinander haften würden, wie bei der Temperatur $t^{0}$, wenn man den auf dem Wasser lastenden Druck $p$ bei der Temperatur $t'^{0}$ in dem Verhältnisse verstärkt, in welchem die der Temperatur $t'^{0}$ entsprechende Spannkraft $T'$ gröfser ist als die der Temperatur $t^{0}$ entsprechende Spannkraft $T$. Denn bei der Temperatur $t^{0}$ verhält sich die Cohärenz der Wassertheilchen unter dem Drucke $p$ zu der unter einem der Spannkraft $T$ gleichem Drucke

$$a : a_{1} = p : T$$

und bei der Temperatur $t'^{0}$

$$a' : a'_{1} = p : T'$$

Bei der Temperatur $t^{0}$ siedet das Wasser unter dem Drucke $T$, bei $t'^{0}$ unter $T'$; beim Sieden ist aber die Cohärenz stets dieselbe, so dafs $a_{1} = a'_{1}$ und deshalb

$$a : a' = T' : T$$

oder auch

$$a : a' = \frac{1}{T} : \frac{1}{T}$$

so dafs wir diese Beziehungen einfach durch den Satz aussprechen können: »Der reciproke Werth der Spannkraft des Wasserdampfes bei den verschiedenen Temperaturen ist das Maafs für die Cohärenz der Wassermoleküle bei dieser Temperatur.«

16. Die Spannkraftsverminderung des Wasserdampfes durch gelöste Salze sahen wir an als die Folge einer anziehenden Wirkung der im Wasser vertheilten Salzmoleküle zu den Wassermolekülen, als Folge also der stärkern Cohärenz der Flüssigkeitstheilchen der Salzlösung. Darnach ist also die Wirkung der gelösten Salze dieselbe, wie die einer Vergröfserung des auf dem Wasser lastenden Druckes oder der Verminderung der Temperatur. Es folgt daraus, dafs auch in diesem Falle der reciproke Werth der Spannkraft des Dampfes aus der Lösung und der des Dampfes aus reinem Wasser das relative Maafs für die Cohärenz der beiden Flüssigkeiten ist. Die Cohärenz der Flüssigkeistheilchen der Salzlösung ist die Summe der anziehenden Wirkung der Salztheilchen zu den Wassertheilchen und der Kraft, mit der die Wassertheilchen aneinander haften. Bezeichnen wir erstere mit $x$, letztere mit $a$, die Spannkraft der Salzlösung mit $T'$, die des reinen Wassers mit $T$, so haben wir nach dem vorigen §.

$$x + a : a = \frac{1}{T'} : \frac{1}{T}$$

und daher

$$x = a \cdot \frac{T - T'}{T'}$$

Nennen wir $V$ die durch das gelöste Salz hervorgebrachte Verminderung der Spannkraft, so ist

$$T' = T - V$$

Also

$$x = a \frac{V}{T - V}$$

$V$ fanden wir früher allgemein als Function von $T$

$$V = r\,T + s\,T^2$$

wodurch

$$x = a \frac{r + sT}{1 - (r + sT)}$$

17. Als Maafs für die anziehende Wirkung der Salzmoleküle zu den Wassermolekülen haben wir somit die Cohärenz der Wassertheile bei eben derselben Temperatur erhalten. Da letztere selbst eine Function der Temperatur ist, so ist die Einheit auf welche wir $x$ bezogen haben, eine veränderliche. Um dieselbe constant zu erhalten, nehmen wir die Cohärenz der Wassertheile bei 0° und 760$^{mm}$ Druck als Einheit; dadurch wird die Cohärenz bei irgend welcher Temperatur und irgend welchem Druck

$$a = \alpha \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{4,52}{T}$$

worin $\alpha$ die Cohärenz bei 0° und 760$^{mm}$ Druck, $p$ der Druck unter dem das Wasser in dem speciellen Falle, 4,25 die Spannkraft des Wassers bei 0°, $T$ die bei der in Rede stehenden Temperatur stattfindende Spannkraft des Wasserdampfes bedeutet. Darnach wird auf die constante Einheit $\alpha$ bezogen

$$x = \alpha \frac{p}{760} \cdot \frac{4,25}{T} \cdot \frac{r + sT.}{1 - (r + sT)}$$

Bedeuten $r$ und $s$ die der Gewichtseinheit Salz gelöst in der Gewichtseinheit Wasser entsprechenden Constanten, so bedeutet $x$ die Molekular-Anziehung, welche ein Theil Salz auf ein Theil Wasser ausübt, wenn er in demselben gelöst ist.

18. Auf diese Weise sind wir zu demselben Maafs gelangt welches Hr. Plücker andeutet, wenn er sagt [1]), dafs wir in der Spannkraft einer Lösung und der des reinen Wassers ein relatives Maafs hätten für die Gröfse der im Innern der Flüssigkeiten thätigen Molecularkräfte. Denn auch er wird dort die reciproken Werthe dieser Spannkräfte gemeint haben.

19. Auch Hr. Regnault statuirt dasselbe Maafs [2]), in-

1) Diese Ann. Bd. 92, S. 193.
2) Diese Ann. Bd. 93, S. 537 und *Comptes rend.* XXXIX. p. 312.

dem er den Ueberschufs der Temperatur, bei der eine Salzlösung siedet über der, bei welcher das Wasser siedet, als Maafs ansieht der anziehenden Wirkung, welche das Salz auf das Wasser ausübt. Nur ist es nicht so allgemein als das vorhin aufgestellte, da es uns den Factor $\frac{r+sT}{1-(r+sT)}$ nur für $T(1-r+sT)=760$ liefert, oder nur für die Siedetemperatur der Salzlösung. Allgemein, für alle Temperaturen, gilt es nur bei den Salzen, bei welchen $s=0$ ist, denn dann wird dieser Factor unabhängig von $T$. Von den von mir untersuchten Salzen war $s=0$ nur für Kochsalz und Glaubersalz, von denen für Kochsalz $r$ in der oben §. 17 angegebenen Bedeutung

$$r=0{,}601$$

also

$$x=1{,}5\,.\left(\alpha\,.\,\frac{p}{760}\,.\,\frac{4{,}25}{T}\right)$$

also das Anderthalbfache der bei jeder Temperatur stattfindenden Kraft ist, mit der die Wassertheilchen aneinander haften.

Für Glaubersalz war

$$r=0{,}236$$

$$x=0{,}13\,.\left(\alpha\,.\,\frac{p}{760}\,.\,\frac{4{,}25}{T}\right)$$

Für die übrigen Salze war $s$ theils positiv, theils negativ, so dafs die Molecularanziehung der Wassertheilchen zu den Salztheilchen in Bezug auf die der erstern unter sich mit steigender Temperatur theils gröfser, theils kleiner wird. Für Chlorkalium wird z. B.

$$x=\left(\alpha\,.\,\frac{p}{760}\,.\,\frac{4{,}25}{T}\right)\frac{0{,}390+0{,}0000538\,T}{1-(0{,}390+0{,}0000538\,T)}$$

wo der zweite Factor für $T=760$ den Zahlenwerth 0,75 erhält.

20. Fassen wir nun, mit Rücksicht auf das zuletzt Gesagte, die Resultate unserer Bemühungen zusammen, so sind dieselben kurz folgende:

1) Die Verminderungen der Spannkräfte des Wasserdampfes durch im Wasser gelöste nicht mit eigener Dampfspannung begabte Substanzen sind proportional den Quantitäten der gelösten Substanzen [1]).
2) Dieselben sind eine für jedes Salz und jedes Gemisch aus zwei Salzen anders geartete Function der Temperatur.
3) Es läſst sich keine Beziehung erkennen zwischen diesen Verminderungen und anderen bereits erkannten Eigenschaften der Salze, besonders der Löslichkeit.
4) Auch die Salze, welche chemisch auf einander nicht einwirken können, modificiren sich in ihrer anziehenden Wirkung auf das Wasser, wenn sie zugleich in Lösung sind.
5) Diese Verminderungen sind ein Maaſs für die zwischen Wasser und Salz thätigen anziehenden Kräfte.
6) Aus 3 und 5 folgt: Die Auflösung eines Salzes ist nicht lediglich Folge anziehender zwischen Wasser und Salz thätiger Kräfte.

1) Dieser Satz ist in der als Habilitations-Abhandlung veröffentlichten Mittheilung durch ein Versehen falsch formulirt worden. Die hier gegebene Zusammenstellung der Resultate ist ebenfalls etwas anders, jedoch wie ich glaube deutlicher.

## V. *Bemerkungen über das feldspathartige Gestein des Zirkonsyenits; von Dr. C. Bergemann.*

In der Berg- und Hüttenmännischen Zeitung No. 1 d. J. theilt Hr. Breithaupt in einer Abhandlung »neue Beobachtungen an Felsiten« die Resultate einer Analyse des Mikroklin des norwegischen Zirkonsyenits mit der Bemerkung mit, dafs es lange gedauert, ehe die beiden Hauptbestandtheile dieses Gesteins die gebührende Untersuchung gefunden haben. Wenn auch verschiedene, nach meiner Ansicht sehr gründliche Untersuchungen über diesen Gegenstand vorliegen, so veranlafste diese Aeufserung mich doch mit, eine von mir schon früher ausgeführte Arbeit des feldspathartigen Gesteins des Zirkonsyenits, deren Resultate ich aber nicht publicirt hatte, zu revidiren, indem dieselben von denen Anderer bis zu dem Grade abweichen, dafs ich an einen irgendwie eingeschlichenen Irrthum glauben mufste, zumal da nach den Arbeiten von Hrn. G. Rose gerade dieser Syenit als der Typus eines nur feldspathhaltigen Hornblendegesteins bezeichnet wird. Da ich aber bei der Wiederholung der Untersuchung fast ganz zu denselben Resultaten gekommen bin, wie früher, so nehme ich keinen Anstand dieselben hier mitzutheilen.

Aufser den beiden Hauptbestandtheilen in dem Gestein von Fredriksvaern, Hornblende und Kalifeldspath, ist nach dieser Untersuchung noch ein dem letzteren sehr ähnlicher in grofsen Massen beigemengt, dessen Zusammensetzung verschieden gedeutet werden kann und welcher wegen seines mehr zersetzten Ansehens und auch wohl wegen der Schwierigkeit, ganz reine Bruchstücke auszusondern, bis jetzt von einer genaueren Untersuchung abgehalten haben dürfte, zumal da reiner Feldspath (Orthoklas) mit allen charakteristischen Merkmalen, so leicht aus dem Gestein zu erhalten ist.

An allen Bruchstücken von Zirkonsyenit, welche ich zu sehen Gelegenheit hatte, bildet Orthoklas immer gröfsere

und reinere Abscheidungen, die ein frischeres Ansehen besitzen, eine mehr ins Graue oder leicht ins Gelblichgraue gehende Farbe zeigen, und keinen Gewichtsverlust beim Glühen geben, während der von mir untersuchte Theil der mehr gelbliche oder bräunlich gelbe ist, der die fremden Einschliefsungen, namentlich kleine Zirkone u. s. w. in gröfserer Menge als der Orthoklas enthält und im Vergleich mit diesem, der in beiden Spaltungsflächen einen gröfseren Glanz zeigt, wohl als ein Zersetzungsproduct bezeichnet werden kann.

Der Feldspath des Zirkonsyenits ist von Klaproth, Evreinoff und Anderen untersucht worden. Ich fand mich veranlafst im Laufe meiner Arbeit ebenfalls mit demselben einige Versuche anzustellen und kann nach diesem die früheren Ergebnisse nur bestätigen; nur fand ich in demselben eine bedeutendere Menge Natron, was mit der Untersuchung von C. Gmelin, wonach in demselben 7,08 Proc. Natron enthalten sind, übereinstimmt.

Mit diesem oft beschriebenen Feldspath hat, wie gesagt, der von mir untersuchte Theil des Gesteins eine grofse Aehnlichkeit, sowohl hinsichtlich seiner physikalischen Beschaffenheit, wie in seinem Verhalten gegen Säuren und bei den Löthrohrversuchen; jedoch seine Zusammensetzung ist eine andere. Dasselbe ist von verschiedenen Massen durchwachsen, jedoch nicht bis zu dem Grade, dafs sich nicht mit Hülfe der Lupe das zur Ausführung der Analyse nöthige Material reichlich und rein sammeln liefse, wobei der verschiedene Glanz oft sehr kleiner Zirkone u. dergl. die freilich mühsame Arbeit erleichtert. Entschieden verwitterte und oft glanzlose Partien sind in dem Zirkonsyenit nicht selten; jedoch gelingt es aus dem Innern gröfserer Bruchstücke hinreichenden Vorrath von Theilchen zu erhalten, welche dem Anschein nach keine Spuren von weiterer Zersetzung an sich tragen und unter einander ein ganz homogenes Ansehen besitzen. Die die feldspathigen Theile oft in Zoll langen und dünnen Linien durchziehenden gelben

Massen, von mattem erdigem Ansehen, welche Yttererde zu enthalten scheinen, wurden sorgfältig vermieden [1]).

Dieser Theil des Gesteins von gleichmäfsig gelblicherer Farbe als sie der Feldspath besitzt, ist ungefähr von derselben Härte wie dieser, läfst sich aber der Hauptspaltungsfläche nach leichter zerschlagen. In gröfseren Massen liefert er ein gelbliches Pulver, der Feldspath dagegen ein weifses; im Strich erscheinen beide weifs. Er besitzt blättrigen Bruch, ist stark glänzend in der Hauptspaltungsfläche, in der zweiten dagegen matter, in dünnen Splittern durchscheinend. Das spec. Gewicht beträgt im Mittel von drei Versuchen 2,726. Säuren wirken sehr wenig auf das Gestein ein und durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali findet ebenfalls nur eine sehr unvollkommene Zersetzung statt.

Für sich ist das Mineral nur an den Kanten der dünnsten Splitter schmelzbar, die Farbe dabei wenig verändernd, indem an einzelnen Bruchstücken zuweilen ein leichtes Decrepitiren bemerkt wird. Durch Hülfe des Löthrohrs mit den gewöhnlichen Flufsmitteln zusammengeschmolzen, zeigen sich nur die Reactionen des Feldspaths, aufserdem diejenigen, welche durch die Gegenwart einer geringen Menge Eisen hervorgebracht werden.

Bei der Ausführnng der Analyse ging ich von der Ansicht aus, dafs das auf das sorgfätigste ausgewählte Material nur Feldspathmasse sey und nur höchstens Spuren von fremden Beimengungen enthalten könne; nur diese seyen es, welche durch Behandluug mit Säuren oder beim Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali ausgezogen würden. Einzelne kleine Bläschen, welche beim Digeriren mit Chlorwasserstoffsäure gewöhnlich, aber nicht immer, aufstiegen, hielt ich zuerst für atmosphärische Luft. Zur quantitativen Ermittelung der einzelnen Bestandtheile wurden zwei Analysen ausgeführt. Bei der einen wurde das Gestein durch

1) Ich finde mich veranlafst, auf diese Verhältnisse besonders aufmerksam zu machen, um dem Vorwurf, nicht reines Material zur Analyse verwendet zu haben, zu entgehen.

Schmelzen mit kohlensaurem Kali und Natron aufgeschlossen, bei der anderen durch Zersetzung mit Fluorwasserstoffsäure.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

| | | Sauerstoff | |
|---|---|---|---|
| Kieselsäure | 61,85 | 32,85 | |
| Thonerde | 16,45 | 7,65 | 9,27 |
| Eisenoxyd | 1,90 | 0,57 | |
| Ceroxyd | 5,08 | 1,05 | |
| Kali | 3,78 | 0,63 | 3,85 |
| Natron | 7,50 | 1,91 | |
| Magnesia | 1,48 | 0,58 | |
| Kalkerde | 0,46 | 0,73 | |
| Glühverlust | 1,04 | | |
| Spuren von Phosphorsäure u. Mangan | | | |
| | 99,54 | | |

In Bezug auf die Phosphorsäure bemerke ich noch, dafs ich dieselbe noch besonders bestimmte; ihre Menge betrug aber nur 0,0127 Proc. Auf die Gegenwart des Mangans konnte nur aus der schwach grünlichen Farbe des mit den kohlensauren Alkalien zusammengeschmolzenen Gesteinspulver geschlossen werden.

Unerwartet war die Auffindung einer so bedeutenden Menge von Cer in dem Mineral; ich nahm dasselbe als Oxyd an, wie aus der vorstehenden Aufstellung hervorgeht und möchte glauben, dafs die Ursache der gelblichen Farbe des Gesteins mehr diesem als dem Eisenoxyde zuzuschreiben sey. Das aus dem schwefelsauren Doppelsalz mit Kali abgeschiedene Oxyd war von der gewöhnlichen Beschaffenheit. Die geglühte Masse enthielt die constanten Begleiter dieses Oxydes und, wie es schien, verhältnifsmäfsig in noch gröfserer Menge als das aus dem Cerit in der gewöhnlichen Weise dargestellte Oxyd. Ich kochte einen Theil des aus dem feldspathartigen Gestein dargestellten Oxydes, nachdem es nochmals unter Zusatz von Oxalsäure geglüht war, längere Zeit mit einer concentrirten Salmiaksolution, wodurch sich ein grofser Theil desselben unter Ammoniakentwick-

lung löste. Die Auflösung lieferte, mit oxalsaurem Ammoniak versetzt, einen bedeutenden weifsen Niederschlag, der näher nicht untersucht werden konnte, aber die wesentlichsten Reactionen von Lanthan- und Didymoxyd zeigte. Das hinterbleibende Ceroxyd hatte alle die diesem eigenthümlichen Eigenschaften. Die Beimengung jener beiden Oxyde macht die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes höchst ungewifs, zumal da bei dieser Analyse sich gar keine Anhaltspunkte darbieten konnten, um zu bestimmen, in welcher Oxydationsstufe dasselbe anzunehmen sey und ob es nicht als Sesquioxyd vielleicht einen Theil der Thonerde vertreten könne.

Die Sauerstoffquantitäten verhalten sich nach der obigen Analyse zueinander wie 1 : 2,4 : 8,53, also nahe wie 1 : 3 : 9, und könnte man demnach geneigt seyn, diesen Theil des Zirkonsyenits für Oligoklasmasse zu halten. Es zeigen sich indessen auf der Hauptspaltungsfläche auch nicht die geringsten Andeutungen von Linien, welche auf eine Zwillingsbildung schliefsen liefsen, wie sie für den Oligoklas so charakteristisch ist; wenn diese auch bei dem 2- und 1 gliedrigen Loxoklas, der die Zusammensetzung des Natron-Spodumens besitzen soll, vermifst wird. Das Gestein wird ferner von Säuren wenig angegriffen, viel mehr aber als es sonst bei dem wirklichen Oligoklas, wie bei dem Schlesischen, mit welchem ich mehrere vergleichende Versuche anstellte, geschieht, und aus dem Orthoklaspulver des Zirkonsyenits ziehen Säuren, wie ich mich überzeugt habe, höchstens Spuren von Eisen aus.

Diese Betrachtungen und besonders auch das Auftreten der Ceroxyde brachten mich auf die Vermuthung, dafs dieser Hauptheil des Zirkonsyenits ein Gemenge z. B. leichter zersetzbarer Verbindungen seyn könne. Um diese Frage zu entscheiden, wurde das geschlämmte Pulver mit wässeriger Chlorwasserstoffsäure längere Zeit digerirt und die Auflösung für sich untersucht, der Rückstand nach der Gewichtsbestimmung u. s. w. um die Kieselsäure auszuziehen mit

Natronlauge ausgekocht und das Gewicht desselben nach langem vollständigem Aussüfsen wieder ermittelt.

Von 4 Grm des Gesteins wurden erhalten

| | |
|---|---|
| Kieselsäure | 0,060 Grm. |
| Eisenoxyd | 0,021 » |
| Ceroxyd | 0,160 » |
| Kalkerde | 0,045 » |
| Natron u. Bittererde in Spuren | |
| | 0,286 Grm. |

Thonerde und Kali liefsen sich mit Sicherheit nicht auffinden.

Beim Digeriren des Pulvers mit Chlorwasserstoffsäure fand im Anfange eine schwache Entwicklung von Kohlensäure statt, und rührte diese ohne Zweifel von einer geringen Menge von kohlensaurem Kalk her, der dem Gestein in kleinen durch das Auge nicht mehr zu bemerkenden Theilen beigemengt war. Nach der vorstehenden Angabe würde dieser 0,080 Grm. betragen haben. Wird ferner auf Grund der unten folgenden Analyse angenommen, dafs der Glühverlust durch entweichendes Wasser entstanden ist, was in diesem auflöslichen Theil des Gesteins vorhanden war, da dasselbe mit unzersetzter Feldspathmase nicht verbunden seyn kann und dessen Menge bei der angegebenen Quantität 0,03 Grm. betragen würde, so wären durch Behandlung mit Säure und durch Ausglühen erhalten:

| | |
|---|---|
| Kieselsäure | 0,060 Grm. |
| Ceroxyd | 0,160 » |
| Eisenoxyd | 0,021 » |
| kohlensauser Kalk | 0,080 » |
| Wasser | 0,030 » |
| | 0,351 Grm. |

Es würden Säuren mithin aus dem Gestein entfernt haben 8,775 Proc., und von diesen bestehen 2 Proc. aus koh-

lensaurem Kalk. Die zurückbleibenden 6,775 Proc. bestehen in 100 Theilen aus

| | |
|---|---|
| Kieselsäure | 22,14 |
| Eisenoxyd | 7,74 |
| Ceroxyd | 59,04 |
| Wasser | 11,07 |
| | 99,99 |

eine Zusammensetzung, die, wenn das Cer als eine Oxydulverbindung in dem Gestein angenommen wird, zu der Vermuthung führt, dafs diese löslichen Theile aus durch Eisen verunreinigter Ceritsubstanz oder aus einer zersetzten ähnlichen Verbindung, wo dann immer nur eine höhere Oxydationsstufe des Cers gebildet seyn könne, bestehen dürfte. Eine Berechnung des Sauerstoffverhältnisses schien mir ohne Werth, da wie angegeben, diese Erde eine grofse Menge seiner gewöhnlichen Begleiter enthält [1]).

In dem Verhalten dieser Theile, durch wässerige Salzsäure sich ausziehen zu lassen, während die Verbindung von Kieselsäure mit Thonerde und Alkalien dadurch fast gar nicht angegriffen wird, scheint mir ein Beweis zu liegen, dafs sie nur eine in der ganzen Masse verbreitete Beimengung bilden und nicht als wesentliche Bestandtheile eines Oligoklases zu betrachten sind.

Der Haupttheil des Gesteins, der weder durch wässerige Säuren noch durch Kochen mit Natronlauge weiter angegriffen wurde, der auf das vollständigste ausgesüfst, getrocknet und geglüht war, zeigte die gelbliche Farbe des ursprünglich angewendeten Pulvers nicht mehr. Das spec. Gewicht desselben betrug jetzt im Mittel von 5 Wägungen nur 2,632.

Mit solcher Masse wurden ebenfalls zwei Analysen, wie oben angegeben, ausgeführt und folgende Resultate erhalten:

1) Bunsen's Mittheilungen über die Ceroxyde, Annal. d. Ch. u. Pharm. Bd. CV., H. 1. waren, als ich diese Untersuchung ausführte, noch nicht erschienen.

| | | Sauerstoff. | |
|---|---|---|---|
| Kieselsäure | 66,30 | 34,38 | |
| Thonerde | 17,98 | 8,39 | |
| Eisenoxyd | 1,85 | 0,14 | 8,53 |
| Ceroxyd | 0,20 | 0,04 | |
| Bittererde | 0,65 | 0,25 | |
| Kalkerde | 0,11 | 0,03 | 2,82 |
| Kali | 3,38 | 0,63 | |
| Natron | 7,50 | 1,91 | |
| | 97,97 | | |

Ich zweifele nicht daran, dafs bei längerem Digeriren des Gesteinpulvers oder bei Anwendung von concentrirter Chlorwasserstoffsäure auch das in der vorstehenden Analyse mit aufgeführte Eisen- und Ceroxyd hätten ausgezogen werden können, und wird von diesen beiden hinweggesehen, so würde das Sauerstoffverhältnifs nahe zu seyn 1 : 3 : 12 und wir würden in diesem Theile des Zirkonsyenits einen sehr natronreichen Feldspath besitzen.

Aufser reinem Kalifeldspath, in dem ich kein Cer vorfand, und der nach den älteren Analysen übereinstimmend höchst geringe Mengen von Natron enthält, in welchem aber in einer irisirenden Abänderung C. Gmelin über sieben Proc. desselben neben einer gleichen Menge Kali entdeckte, würde der Zirkonsyenit also noch einen anderen grofsen Theil enthalten, der mit einem dem Cerit ähnlichen Mineral oder vielleicht mit einem Zersetzungsproducte desselben gemengt ist. Der kohlensaure Kalk findet sich sehr ungleichförmig in dem Gestein verbreitet, Cer dagegen fand ich in alle den Bruchstücken von gelblicher Farbe, welche ich darauf untersuchte. Die dunkler gefärbten Theile, von mehr verwittertem Ansehen, scheinen indessen eine etwas gröfsere Menge desselben zu enthalten als die helleren.

In dem vorliegenden Falle bestand dieser Theil der feldspathartigen Masse des Zirkonsyenits, der wenigstens in ebenso grofsen Quantitäten wie normaler Orthoklas in demselben vorkommt, aus 2 Proc. kohlensaurem Kalk, 6,77 Proc.

eines dem Cerit ähnlichen Minerals und aus 91,7 Proc. natronreichen Kalifeldspaths.

Bonn, den 13. Mai 1858.

---

## VI. *Ueber die Einwirkung verdünnter Salzlösungen auf Silicate; von Dr. H. Eichhorn.*

In dem ersten Hefte der »Landwirthschaftlichen Mittheilungen aus Poppelsdorf« habe ich einige Versuche kurz erwähnt, die ich in Betreff der Zersetzungsfähigkeit einiger Doppelsilicate durch verdünnte Salzlösungen angestellt habe. Da dieselben auch für ein gröfseres Publikum als das landwirthschaftliche von Interesse seyn möchten, so theile ich in dem Nachstehenden die erhaltenen Resultate ausführlicher mit.

Schon vielfältig ist von Chemikern beobachtet worden, dafs Salzlösungen, wenn sie mit Ackererden in Berührung kommen, von denselben zersetzt werden, und zwar so, dafs die Basis von der Erde zurückgehalten wird, während die Säure mit einer anderen Basis, gewöhnlich Kalk, verbunden in der Flüssigkeit wiedergefunden wird. Way[1]) machte zuerst darauf aufmerksam, dafs es die in den Ackererden enthaltenen Doppelsilicate wohl seyn möchten, die zu dieser Erscheinung Anlafs gäben. Versuche, die er in dieser Richtung mit Feldspath und Chlorammonium-Lösung anstellte, gaben jedoch ein negatives Resultat, so dafs er daraus schliefst, dafs es die Ueberbleibsel granitischer Gesteine nicht seyn könnten, die zur Zersetzung der Salzlösungen beitrügen. Er stellte daher Doppelsilicate von Thonerde einerseits und Kali, Natron, Kalk, Ammoniak andererseits dadurch dar, dafs er sich zuerst durch Fällung von löslichem Kali- oder Natron-Silicat mit einem Thon-

1) *Journal of the R. Agricult. Society of England* 1850 u. 1852.

erdesalze, ein Thonerde-Kali- oder Thonerde-Natron-Silicat verschaffte, und aus diesem durch Behandeln desselben mit Lösungen von Ammoniak- oder Kalksalzen die entsprechenden Kalk- und Ammoniak-Silicate darstellte. Es gelang ihm jedoch nicht das Natron in dem ursprünglichen Silicat vollständig durch Kalk oder Ammoniak zu verdrängen; so enthielt das Ammoniaksilicat aus verschiedenen Darstellungen zwischen 4,51 bis 5,64 Proc. Ammoniumoxyd; es sollte enthalten 15,47 Proc.

In diesen künstlichen Silicaten können also die Basen von der Form RO gegen andere von derselben Form aus neutralen Salzen vertauscht werden. Diefs geschieht jedoch nach Way nur in einer bestimmten Reihenfolge, und zwar in der Folge: Natron, Kali, Kalk, Magnesia, Ammoniak, so dafs Kali das Natron, aber nicht umgekehrt Natron das Kali, ferner Kalk das Kali und Natron u. s. w. ersetzen können. Ob diese Silicate jedoch in den Ackererden vorkommen oder sich in denselben bilden, blieb unerwiesen. Sie enthielten nach Way alle Wasser (12 Proc.), so dafs es nicht unwahrscheinlich war, dafs die natürlich vorkommenden wasserhaltigen Doppelsilicate (die Zeolithe) sich diesen künstlichen ähnlich verhalten würden und es daher einiges Interesse haben möchte, dieselben in dieser Richtung zu prüfen. Die Zeolithe kommen zwar nicht in solcher Verbreitung auf der Erdoberfläche vor, wie die wasserfreien Silicate, diese letzteren nehmen jedoch im ersten Stadium der Verwitterung stets Wasser auf [1]), und werden sich dann den zeolithischen Gesteinen ähnlich verhalten. Die Mineralien, welche ich zu meinen Versuchen wählte, waren Chabasit und Natrolith, hauptsächlich aber ersterer.

### 1. Chabasit gegen Chlornatrium.

Läfst man fein gepülverten Chabasit einige Zeit mit einer verdünnten Kochsalzlösung in Berührung, so läfst sich in der Flüssigkeit sehr bald Kalk nachweisen. 4,0 Grm. eines Chabasits, dessen Zusammensetzung folgende war:

1) Bischof, Geologie I, S. 867.

| | |
|---|---|
| Kieselsäure | 47,44 |
| Thonerde | 20,69 |
| Kalkerde | 10,37 |
| Kali | 0,65 |
| Natron | 0,42 |
| Wasser | 20,18 |
| | 99,75 |

wurde mit 4,0 Grm. reinem Chlornatrium und 400 Cubikc. Wasser 10 Tage stehen gelassen. Die von dem Mineral getrennte Flüssigkeit enthielt nur Natron, Kalkerde und Chlor, und zwar wurde die Quantität des letzteren genau so wiedergefunden, wie sie der Rechnung nach darin enthalten seyn sollte. Kieselsäure und Thonerde waren nicht in Lösung gegangen, so dafs also einfach ein Theil des Kalks im Chabasit gegen Natron vertauscht war. Die Zusammensetzung des veränderten Minerals war:

| | |
|---|---|
| Kieselsäure | 48,31 |
| Thonerde | 21,04 |
| Kalkerde | 6,65 |
| Kali | 0,64 |
| Natron | 5,40 |
| Wasser | 18,33 |
| | 100,37. |

Beinahe die Hälfte der Kalkerde war ausgetreten und dafür Natron eingetreten; aufserdem hatte das Silicat Wasser verloren. An eine verdünnte Lösung von Chlorcalcium gab das veränderte Silicat wieder Natron ab: eine eben solche Lösung von Chlorkalium machte Natron und Kalkerde daraus frei.

2. Chabasit gegen Chlorammonium.

Der hiezu und zu den folgenden Versuchen verwendete Chabasit war zwar nicht genau derselbe, von welchen die Analyse oben mitgetheilt, stammte jedoch von demselben Fundorte, so dafs man die Zusammensetzung desselben mit dem früheren wohl übereinstimmend annehmen könnte. Es wurde 15,0 fein gepulverter Chabasit mit 10,0 Grm. Chlor-

ammonium und 500 Cubikc. Wasser 21 Tage in Berührung gelassen. In der vom Mineral abfiltrirten Flüssigkeit war aufser Kalk nur Chlor und Ammoniak enthalten. Die Zusammensetzung des veränderten Minerals war folgende, bei 100° getrocknet:

| | |
|---|---|
| Kieselsäure | 51,26 |
| Thonerde | 22,17 |
| Kalkerde | 4,15 |
| Ammoniumoxyd | 6,94 |
| Wasser | 14,87 |
| Alkalien (a. d. Verlust) | 0,61 |
| | 100,00. |

Es war auch hier, wie die Analyse zeigt, aufserdem, dafs ein Theil der Kalkerde durch Ammoniumoxyd vertreten war, das Mineral wasserärmer geworden, wie bei der Vertretung durch Natron. Eine andere Quantität Chabasit mit Chlorammoniumlösung 10 Tage behandelt, zeigte folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kieselsäure | 50,38 |
| Thonerde | 21,10 |
| Kalkerde | 6,69 |
| Ammoniumoxyd | 3,33 |
| Wasser u. Alkalien | 18,50 |
| | 100,00. |

Diese Ammoniumoxyd-Silicate gaben bei 100° erhitzt kein Ammoniak ab; eine Ammoniakentwicklung trat erst dann ein, wenn das Mineral so stark erhitzt wurde, dafs das Wasser anfing zu entweichen. Mit Kalilauge erwärmt, zeigte sich sogleich Ammoniakreaction. Von destillirtem Wasser scheint das Silicat in sehr geringer Menge gelöst zu werden, da nach Behandlung des Minerals mit Wasser in letzterem durch Jodkalium-Jodquecksilber-Lösung eine gelbe Färbung das Vorhandenseyn von Ammoniak anzeigte. Eine verdünnte Lösung von Chlorcalcium entzog dem Mineral Ammoniak; Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium verhielten sich ebenso, es trat jedoch aufser dem Ammoniak noch Kalkerde aus dem Silicat aus. Schwefel-

saure Magnesia bewirkte zwar gleichfalls ein Austreten von Ammoniak; es war aber in der Flüssigkeit, mit welcher das Mineral behandelt war, kein Kalk nachzuweisen. Letzteres wird weiter unten seine Erklärung finden.

### 3. Natrolith gegen Chlorcalcium.

Die Gewichtsverhältnisse und Zeitdauer beim Versuche waren ganz wie bei No. 1. Der verwendete Natrolith zeigte bei einer qualitativen Prüfung nur eine sehr geringe Kalkreaction, es wurde deshalb eine quantitative Untersuchung nicht vorgenommen. Das mit Chlorcalciumlösung behandelte Mineral zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kieselsäure | 47,42 |
| Thonerde | 27,14 |
| Kalkerde | 0,31 |
| Wasser | 9,96 |
| Alkalien (a. d. Verlust) | 15,17 |
| | 100,00. |

Es geht hieraus hervor, daſs eine wesentliche Aufnahme von Kalkerde aus der Chlorcalciumlösung nicht stattgefunden hat, mithin eine Vertretung des Natrons durch Kalkerde nicht vorhanden war.

### 4. Chabasit gegen kohlensaures Natron und kohlensaures Ammoniak.

Bei den unter 1 und 2 angeführten Vertretungen war immer nur ein Theil des Kalkes ausgetreten. Es konnte dieſs daher rühren, daſs das gebildete Chlorcalcium der Einwirkung des Chlorammoniums oder Chlornatriums eine Gränze setzte. Durch das Verhalten des Ammoniak-Chabasits und des Natron-Chabasits gegen Chlorcalciumlösung war diese Vermuthung gerechtfertigt, keineswegs aber durch das Verhalten des Natroliths gegen Chlorcalcium. Letzte-

res konnte jedoch eine Ursache darin haben, daſs das Natron im Natrolith fester gebunden war als die durch Austausch eingetretenen Basen. Um daher eine solche mögliche Einwirkung des löslich gewordenen Kalkes zu verhindern, wählte ich die kohlensauren Salze des Natrons und Ammoniaks; die entstandenen Produkte muſsten dann unlösliches Silicat und kohlensaurer Kalk seyn.

*a.* Chabasit gegen kohlensaures Natron.

15,0 Grm. Chabasit; 20,0 Grm. kryst. kohlensaures Natron; 500 Cubikcent. Wasser; Zeitdauer der Einwirkung: 21 Tage. Die von dem Mineral abfiltrirte Flüssigkeit enthielt auſser dem überschüssigen kohlensauren Natron noch geringe Mengen von Kieselsäure und Thonerde; es war also eine theilweise Zersetzung des Minerals eingetreten. Das veränderte Mineral war ein Gemenge von Silicat und kohlensaurem Kalk; letzterer wurde durch verdünnte Essigsäure entfernt, wobei sich wieder geringe Mengen von Kieselsäure und Thonerde lösten. Das so behandelte und gut ausgewaschene Silicat zeigte folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kieselsäure | 48,39 |
| Thonerde | 20,76 |
| Kalkerde | 5,64 |
| Alkalien | 6,86 |
| Wasser | 18,46 |
| | 100,11. |

*b.* Chabasit gegen kohlensaures Ammoniak.

15,0 Grm. Chabasit; 10,0 Grm. kohlens. Ammoniak; 500 Cubikcent. Wasser; Zeitdauer der Einwirkung: 21 Tage. In der vom Mineral abfiltrirten Flüssigkeit war keine Thonerde und Kieselsäure enthalten, wohl aber in der verdünnten Essigsäure, womit das Mineral ebenfalls zur Entfernung des kohlensauren Kalkes behandelt war. Das veränderte Mineral bestand bei 100° getrocknet aus:

| | |
|---|---|
| Kieselsäure | 50,61 |
| Thonerde | 21,26 |
| Kalkerde | 5,63 |
| Ammoniumoxyd | 5,91 |
| Wasser | 15,72 |
| Alkalien (a. d. Verlust) | 0,87 |
| | 100,00. |

Vergleicht man diese Analysen mit den früher mitgetheilten, so sieht man, dafs ein wesentlicher Unterschied nicht stattfindet. Aufser dem Wasserverlust, den das Mineral erlitten hat, ist ebenfalls nur ein Theil des Kalkes durch Natron oder Ammoniak ersetzt, so dafs in der That eine Gränze in diesen Substitutionen einzutreten scheint.

Die von Way aufgestellte Reihenfolge, in welcher die Basen sich vertreten können, wird durch die vorliegenden Versuche nicht bestätigt. Nach dieser hätte eine Vertretung des Kalkes im Chabasit gar nicht stattfinden können, während andererseits gerade durch Chlorcalcium ein Austausch des Natrons im Natrolith hätte erfolgen müssen. Ja es ist überhaupt zweifelhaft, ob eine solche Reihenfolge bei diesen Verdrängungen stattfinde; das Verhalten der durch Substitution veränderten Silicate gegen Salzlösungen spricht nicht dafür. So treibt Chlorammonium aus dem Chabasit Kalk aus; aus dem Ammoniak-Chabasit macht eine Lösung von Chlorcalcium wieder Ammoniak frei. Ebenso tritt aus einer Chlornatriumlösung Natron in den Chabasit ein und umgekehrt aus dem Natron-Chabasit wieder Natron gegen den Kalk einer Chlorcalciumlösung aus. Es scheint wohl überhaupt, dafs die Basen sich gegenseitig vertreten können und ein Unterschied ist nur in der Quantität vorhanden oder in der Zeit, in welcher diese Vertretung vor sich geht. Aus dem Verhalten des Kalks im Chabasit zu Salzlösungen derjenigen Basen, die dem Kalk nahe stehen, geht diefs wenigstens hervor.

Chabasit wurde unter denselben Verhältnissen, wie früher angegeben, mit Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorlithium, Chlormagnesium, Chlorzink, salpeter-

saurem Kadmiumoxyd, Chlorstrontium und Chlorbarium behandelt. Chlorkalium gab in sehr kurzer Zeit (3 Tagen und weniger) eine starke Kalkreaction; ebenso Chlornatrium und Chlorlithium, letzteres am schwächsten. Dann folgten Chlorbarium und salpeters. Kadmiumoxyd. Beim Chlorzink und Chlorstrontium war die Einwirkung lange Zeit zweifelhaft, am zwölften Tage aber deutlich vorhanden. Beim Chlormagnesium war der Austausch am spätesten wahrnehmbar; erst am vierzehnten Tage konnten in der Flüssigkeit Spuren von Kalk nachgewiesen werden. Es erklärt sich hieraus, weshalb bei der oben angeführten Behandlung des Ammoniak-Chabasits mit schwefelsaurer Magnesia kein Kalk in der Lösung aufgefunden wurde; die Zeitdauer des Versuches war eine zu kurze gewesen.

Stellt man die Basen nach dem folgenden Schema zusammen, so werden es die von dem Kalke entfernteren Glieder seyn, die denselben am schnellsten verdrängen, und diese Verdrängung wird um so langsamer vor sich gehen, je näher sie dem Kalke stehen.

| | | |
|---|---|---|
| $LiO$ | $NaO$ | $KO$ |
| $MgO$ | $ZnO$ | $CdO$ |
| $CaO$ | $SrO$ | $NaO$. |

Wie diese Vertretungen durch mehr oder weniger concentrirte Salzlösungen modificirt werden können, müssen spätere Untersuchungen erweisen.

## VII. *Natrolith in Pseudomorphosen nach Oligoklas und Nephelin; von R. Blum.*

Als ich vor einigen Jahren in diesen Annalen (Bd. 87, S. 316) die Krystalle, in welchen sich der sogenannte *Spreustein* (*Natrolith*) im Zirkonsyenite Norwegens findet, für Pseudomorphosen nach Nephelin erklärte, sprach sich

Scheerer zuerst gegen diese Ansicht aus und zwar in einem Aufsatze den er »über eine angebliche Pseudomorphose des Natroliths nach Eläolith« zu betiteln beliebte. [1]). Derselbe machte auch in späteren Arbeiten diese Ansicht geltend, indem er sich hierbei hauptsächlich auf die Verschiedenheit der Winkelverhältnisse der pseudomorphen und der Nephelin-Krystalle stützte. Wenn ich nun Scheerer in dieser Beziehung theilweise beipflichte und zugleich zugebe, dafs ich mich durch den hexagonalen Typus jener Krystalle und das Unvollkommene und Unregelmäfsige in deren Aeufserem verleiten liefs, alle Formen für solche des Nephelins zu halten, so mufs ich doch auf der anderen Seite mit aller Bestimmtheit behaupten, dafs unter diesen Pseudomorphosen auch Gestalten sind, die dem Eläolith angehören; namentlich beweist diefs ein kleiner Krystall, dessen Winkel 120° betragen, und in dem noch ein Kern von Eläolith befindlich ist. Die übrigen Krystalle aber gehören allerdings einem anderen Systeme an, und können nicht Nephelin gewesen seyn. Da sich aber bis jetzt kein Mineral fand, auf welches jene Formen hätten bezogen werden können, so erklärte Scheerer dieselben für *Paramorphosen* und zwar zu solchen von *Natrolith* nach *Paläo-Natrolith*, indem er annahm, dafs die Natrolith-Substanz dimorph gewesen sey; demgemäfs soll sich dieselbe hier zuerst in den vorliegenden Formen ausgebildet und dann später in den rhombischen Natrolith umgesetzt haben. Obwohl Scheerer hiermit nur eine Hypothese aufgestellt hat, dient ihm dieselbe nichtsdestoweniger zur Grundlage eines geologischen Gebäudes, Hypothese auf Hypothese stützend.

Zuerst macht Scheerer auf die Art des Vorkommens des Natroliths in einer älteren plutonischen Gebirgsart aufmerksam, und wie diese auf das Entschiedenste erkennen liefs: dafs der Natrolith hier nicht, wie in den basaltischen Gesteinen, einen eingewanderten, sondern einen *aboriginen* Gemengtheil ausmache. Es stehe fest (?), dafs der Natrolith sich unmittelbar aus der ehemals plutonisch-geschmolzenen

1) Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1853. S. 270 u. 284.

Masse des Zirkonsyenits in eben der Weise ausgeschieden habe, wie Hornblende, Feldspath, Eläolith etc. Diese genetischen Verhältnisse bedingten die wesentliche Verschiedenheit, welche zwischen dem Natrolith-Vorkommen in basaltischen Gesteinen und dem im Zirkonsyenite stattfinde, und hieraus lasse sich der sehr verschiedene Habitus erklären welchen der Natrolith unter solchen Umständen angenommen habe. In den Drusenräumen und Spalten vulkanischer Gesteine bilde er aufgewachsene, mehr oder weniger freistehende Krystalle von rhombischer Gestalt, und Jedermann erkenne in denselben eine Bildung auf nassem Wege: »*Der Natrolith der Basalte ist aus einer wässerigen Auflösung krystallisirt.*« In der grofskörnig krystallinischen Masse des Zirkonsyenits sehe man dagegen diefs Mineral als einen *eingewachsenen* Gemengtheil einer auf plutonischem Wege entstandenen Gebirgsart: »*Der Natrolith des Zirkonsyenits hat sich aus einer geschmolzenen Masse abgeschieden.*« (!) Sein Habitus sey dadurch ein so fremdartiger geworden, dafs man ihn lange Zeit nicht erkannt, Werner ihn als ein eigenthümliches Mineral betrachtet und ihn mit dem Namen *Spreustein* belegt habe, einem Namen, der sich auf die eigenthümliche marmorartige und zugleich blättrige oder strahlige »zusammengehäufter Spreu« ähnliche Structur beziehe. Allein dieser Spreustein komme nicht allein in äufserlich gestaltlosen Partien vor, sondern er bilde *als solcher* auch zahlreich eingewachsene Krystalle. Da sich aber diese Spreustein-Krystalle in ihrer Masse als ein krystallinisches Aggregat gewöhnlichen Natroliths darstellen, so gelangt Scheerer zu dem Auspruch: »was könnte wohl wahrscheinlicher seyn, als dafs wir es hier mit einer *Paramorphose* zu thun haben, mit einer heteroaxen Paramorphose von *Natrolith* nach *Paläo-Natrolith.*« Diese Wahrscheinlichkeit wird jedoch auch hier sogleich als etwas Feststehendes angenommen, und weiter entwickelt, wie die fraglichen Krystalle diejenigen Formen seyen, in welchen sich der Paläo-Natrolith aus der plutonisch-geschmolzenen Masse unter hohem Druck, welcher das Entweichen des Wassers verhinderte,

ausgeschieden habe, dafs aber derselbe, als hohe Temperatur und Druck allmählich abgenommen, nicht mehr seine innere Moloculara nordnung zu bewahren vermocht hätte und jeder Paläo-Natrolith-Krystall nun zu einer Paramorphose von rhombischem Natrolith verwandelt worden sey. Auf die weiteren Folgerungen, namentlich in geologischer Beziehung, welche Scheerer auf diese Paramorphose stützt, kann hier nicht eingegangen werden, zumal da jene Spreustein-Krystalle *Pseudomorphosen* sind, ein Paläo-Natrolith aber nie existirt hat.

Was nun zuerst die eigenthümliche marmor- oder spreuartige Structur betrifft, welcher Scheerer einen ganz besonderen Werth beilegt, weil sie nur dem Spreustein zukomme und eine Folge seiner eigenthümlichen Bildung seyn soll, so findet sich dieselbe auch bei solchem Natrolith, welcher in Gesteinen vorkommt, in denen Jedermann dessen Bildung auf wässerigem Wege anerkennen wird. So fand ich diese Structur bei den kleinen eingesprengten Partien von Natrolith in den doleritischen Gesteinen von Oberschaffhausen am Kaiserstuhle im Breisgau, von Eichelsachsen im Vogelsgebirge und von der Pflasterkaute bei Marksuhl, noch ausgezeichneter in den Phonolithen von Aufsig in Böhmen und Hohentwiel in Högau. An letzterem Orte ist es besonders der Natrolith, welcher Klüfte und Spalten ganz erfüllt, bei dem jene Structur zuweilen ebenso ausgezeichnet getroffen wird, wie beim Spreustein, es stellen sich jedoch faserige und nadelförmige Bildungen ein, wenn Hohlräume vorhanden waren; auch ist nicht selten der Natrolith mit spreusteinartiger Structur die Unterlage auf welcher nadel- und haarförmige Kryställchen sitzen. Kann daher jene als beim Spreustein allein vorkommend *nicht* angesehen werden, so finden wir aber auch auf der anderen Seite einen Stellvertreter des rhombischen Natroliths, den *Brevigit*, in ebendemselben Zirkonsyenit, in welchem der Spreustein vorkommt. Scheerer erwähnt desselben nicht, er scheint ihm ein unbequemer Gast zu seyn, und so erfahren wir denn auch nicht, ob derselbe eingewandert oder

aborigin sey. Dafs derselbe aber späterer Bildung ist, daran wird wohl um so weniger gezweifelt werden können, als er den Beweis dafür in seiner säulenförmigen Gestaltung trägt. Wir ersehen daraus, dafs in demselben Gestein, das undurchdringlich für Wasser seyn soll, diefs dennoch unzweifelhaft sein Spiel getrieben haben mufs, zumal da auch noch andere Zeolithe, Apophyllit, Analcim und Stilbit, in demselben vorkommen. Die Sache ist aber wohl die: da wo Raum bei der Bildung des Natroliths vorhanden war oder in Folge derselben entstand, entwickelten sich lange- oder nadelförmige Individuen, auch faserige Aggregate, da aber, wo die Entstehung desselben mitten im Gestein im bewegten Raume stattfand, entwickelte sich mehr die verworren faserige, spreusteinartige Structur. Und so war es hier als die vorliegenden Pseudomorphosen entstanden; und so finden wir es in den Phonolithen, in welchen unzweifelhaft Natrolith mitten in dem Gestein aus anderen Mineralien hervorging und wahrscheinlich noch hervorgeht. So sieht man in manchen Stücken Phonoliths von Hohentwiel und von Gonnersbohl bei Hilzingen im Högau an vielen Stellen kleine spreusteinartige Partien, während sich an anderen kleine Hohlräume gebildet haben, in welchen sich fein nadel- oder haarförmiger Mesotyp findet. Das Mineral, aus welchem sich in diesen Fällen der Natrolith entwickelte, scheint Nephelin oder Oligoklas gewesen zu seyn; ganz deutliche Krystalle, um diefs bestimmen zu können, wurden bis jetzt nicht gefunden. Zuweilen ist dieses Mineral in Sanidin-Krystalle eingeschlossen, aber auch oft schon zu Natrolith umgewandelt, ohne dafs jener die geringste Spur von Veränderung zeigte; ja es haben sich selbst in solchen Fällen Hohlräume mit haarförmigen Kryställchen gebildet. Die Entstehung der Hohlräume, die nicht mit Blasenräumen zu verwechseln sind, ist hier offenbar eine Folge der Umwandlung, indem bei derselben mehr von den Bestandtheilen verloren ging, als aufgenommen wurde, und daher der Raum nicht mehr vollständig erfüllt werden konnte.

Dafs der Nephelin sich leicht verändert, ergiebt sich nicht nur aus den Spreustein-Pseudomorphosen nach ihm, sondern man sieht es auch in den Gesteinen, in welchen er eingeschlossen oder in Blasenräumen vorkommt. Auf letztere Weise treffen wir Krystalle desselben in dem bekannten Nephelin- Dolerit von Capo di Bove bei Rom, welche jedoch nicht selten mehr oder weniger verändert sind: eine höchst feine bräunliche Rinde überzieht sie manchmal, unter welcher zuerst eine weifse zeolithartige Substanz und dann der Kern folgt, der jedoch Durchsichtigkeit und Glanz verloren und die Eigenschaften des Eläoliths angenommen hat. Zuweilen schreitet auch die Veränderung weiter vor, und der Kern zeigt sich mehr angegriffen, der Krystall wird ganz porös, oder es bleibt von ihm nur eine dünne Wandung, welche die Form noch zeigt, übrig, während das Innere hohl ist. Diefs sieht man auch bei den Nephelin-Krystallen, welche in den Drusenräumen des Nephelin-Dolerits von Meiches im Vogelsgebirge und in dem Basaltischen Gestein der Pflasterkaute bei Marksuhl und am Laacher See vorkommen. Der Nephelin-Dolerit vom Katzenbuckel im Oderwald schliefst oft Nephelin-Krystalle in solcher Menge ein, dafs er dadurch eine porphyrartige Structur erhält; diese Krystalle sind mehr oder minder zu Eläolith geworden, und nicht selten zeigen sich die gröfseren derselben mit einer dünnen Rinde bedeckt, welche mit Spreustein viel Aehnlichkeit hat, während die kleineren, welche man noch deutlich an ihren hexagonalen und rectangulären Durchschnitten im Gestein erkennt, ganz in eine Mesotypmasse mit verworren strahliger Structur verändert sind. Jene gröfseren Krystalle geben im Kolben sehr viel Wasser und sind beinahe so leicht schmelzbar wie Natrolith. Dafs aber der Eläolith ein Nephelin ist, der schon eine gewisse Veränderung erlitten hat, worauf ich früher schon aufmerksam machte, geht aus dem Wassergehalte desselben hervor; auch dürfte es nicht überflüssig seyn, nochmals daran zu erinnern dafs, nach Scheerer, selbst die grünen und braunen Farben der Eläolithe von Fredricks-

vārn *organischen Ursprungs* sind, ein Umstand, der nur durch Vermitttlung des Wassers bewirkt worden seyn kann. Es ist also leicht möglich, dafs eine auf solche Weise eingeleitete Umwandlung weiter vorgeschritten und am Ende aus dem Eläolith ein Natrolith hervorgegangen sey. Vergleicht man das Resultat der Analysen des braunen Eläoliths *a* und des fleischrothen Spreusteins *b*, beide aus dem Zirkonsyenit Norwegens, von Scheerer, nämlich:

| | *a* | *b* |
|---|---|---|
| Kieselsäure | 45,55 | 47,97 |
| Thonerde | 32,00 | 26,66 |
| Eisenoxyd | 1,41 | 0,73 |
| Kalkerde | Spur | 0,68 |
| Natron | 16,09 | 14,07 |
| Kali | 5,02 | Spur |
| Wasser | 0,78 | 9,77 |
| | 100,85 | 99,88 |

so sieht man, dafs geringe Theile von Thonerde und Eisenoxyd, das Kali aber ganz ausgeschieden wurden, dagegen aber Wasser eintrat, ein Procefs auf welchen Bischof (Geologie Bd. 2, S. 2156 u. ff.) näher aufmerksam machte. Noch mufs ich bemerken, wie auch der derbe Eläolith oft in solcher Berührung mit dem Spreustein getroffen wird, dafs man einen allmählichen Uebergang des einen in den anderen verfolgen kann, der aber nur als eine Folge der Umwandlung angesehen werden kann. Auch der sogenannte Ozarkit vom Ozarkberge im Arkansas, welcher einen Ueberzug über Eläolith bildet, ist unstreitig nichts anderes als ein Umwandlungs-Product aus diesem, und zwar wohl ein Natrolith, worauf die oft sehr deutliche spreusteinartige Structur hinzudeuten scheint. Gehen wir nun zur Deutung der anderen und am häufigsten vorkommenden Art von Spreustein-Krystallen über, so stellte Dauber die Ansicht (in diesen Ann. Bd. 92, S. 251) auf, dafs dieselben Pseudomorphosen nach Feldspath seyen, indem er dabei bemerkt, dafs seine bisherigen Beobachtungen an einer grofsen Menge von Exemplaren zu dieser Annahme recht gut stimmten,

jedoch hoffe er auf vollständigere und regelmäfsiger ausgebildete Krystalle, ehe er die Frage für entschieden halte. Gegen diese Ansicht spricht jedoch, wie diefs auch schon hervorgehoben wurde, das Vorkommen der Spreustein-Krystalle mitten im Orthoklas selbst.

Der sicherste Weg, welcher hier einzuschlagen war, um über die Natur des ursprünglichen Minerals Gewifsheit zu erhalten, nämlich den mittelst einer Analyse des Kernes vom unveränderten Mineral, welcher sich in einem Spreustein Krystall fand, den Nachweis über die chemische Zusammensetzung desselben zu liefern, wurde zwar schon längst betreten, aber leider, besonderer Umständen wegen, noch nicht zu Ende geführt. In der neuesten Zeit hatte Hr. Dr. Carius die Güte die Analyse von jenem Kerne, von welchem ich glücklicher Weise noch etwas besafs, zu übernehmen, und ich erlaube mir in seinen eigenen Worten das Betreffende und die Resultate seiner Untersuchung hier anzuführen. »Der von mir untersuchte Spreustein-Krystall besafs eine unregelmäfsige sechsseitige Form, eine Länge von etwa 25$^{mm}$ und einen Durchmesser bis zu 15$^{mm}$. Am oberen abgebrochenen Ende, sowie nach dem Zerschlagen zeigte es sich, dafs er etwa zur Hälfte aus einem unveränderten farblosen oder weifsen, durchsichtigen bis durchscheinenden Kerne, einer augenscheinlich unveränderten Mineralsubstanz bestand: dieselbe besafs einen zwischen Glas und Fettglanz stehenden Glanz und eine Härte von *6*. Der Krystall wurde zerschlagen und die äufsere Hülle sorgfältig von dem Kerne abgetrennt, an der sie sehr fest safs. Dabei wurden Spaltungen erhalten, welche einer schief prismatischen Form entsprechen. Nach dem Pulvern ward die Masse des Kernes durch Erwärmung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure vollkommen unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure zerlegt. Die Analyse derselben konnte daher ausgeführt werden, indem eine gewogene Menge der bei 100° C. getrockneten Substanz mit Salzsäure bis zur vollständigen Zersetzung digerirt, zur Trockene abgedampft und die rückständige Masse mit Chlorwasserstoff

und Wasser ausgezogen wurde; die erhaltene Kieselsäure erwies sich als vollkommen rein. Die weitere Ausführung der Analyse geschah in der im akademischen Laboratorium zu Heidelberg üblichen Weise. Die Resultate sind folgende:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Angewandt: | 1,0150 Grm | 1,1340 Grm |
| Kieselsäure | 0,6116 | 0,6864 |
| Thonerde | 0,2509 | 0,2824 |
| Eisenoxyd | 0,0022 | 0,0061 |
| Kohlensaurer Kalk | 0,0462 | 0,0476 |
| Phosphorsaure Magnesia | 0,0231 | 0,0234 |
| Kaliumplatinchlorid | 0,0920 | |
| Chlorkalium | 0,0281 | |
| Chlornatrium | 0,1635 | |

Daraus findet man folgende Zusammensetzung des Kernes in 100 Theilen bei 100° C. getrockneter Substanz:

| | I. | II. | Mittel |
|---|---|---|---|
| Kieselsäure | 60,256 | 60,529 | 60,392 |
| Thonerde | 24,719 | 24,903 | 24,811 |
| Eisenoxyd | 0,217 | 0,538 | 0,377 |
| Kalkerde | 2,549 | 2,351 | 2,450 |
| Talkerde | 0,821 | 0,744 | 0,783 |
| Kali | 1,750 | 10,288 | 1,750 |
| Natron | 8,538 | | 8,538 |
| | 98,850 | 99,353 | 99,101 |

Die Untersuchung der Hülle, welche von röthlicher Farbe war und ganz das Ansehen des Mesotyps besafs, wurde in gleicher Weise ausgeführt wie die des Kerns. Auch sie zerlegte sich mit Chlorwasserstoff leicht unter Abscheidung gallertartiger Kieselsäure. Die Resultate der Analyse sind folgende, wobei die Alkalien aus dem Verlust bestimmt wurden:

Angewandt 1,1010 Grm. Substanz
Erhalten:

| | |
|---|---|
| Kieselsäure | 0,5073 |
| Thonerde | 0,2902 |
| Eisenoxyd | 0,0180 |
| Kohlensaurer Kalk | 0,0195 |
| Phosphorsaure Magnesia | 0,0024 |
| Wasser | 0,1442 |

Daraus:

| | |
|---|---|
| Kieselsäure | 46,08 |
| Thonerde | 26,36 |
| Eisenoxyd | 1,64 |
| Kalkerde | 0,99 |
| Talkerde | 0,08 |
| Alkalien | 11,75 |
| Wasser | 13,10 |
| | 100,00 |

Der Kern stimmt mit den Eigenschaften des *Oligoklases* bis auf die Zerlegbarkeit durch Chlorwasserstoff überein. In der That ist die Zusammensetzung die des Oligoklases; wenigstens steht sie zwischen den Resultaten der Analysen, welche man von verschiedenen Oligoklasen besitzt; aber auch die übrigen Eigenschaften weisen darauf hin, dafs wir es hier mit einem solchen zu thun haben. Die Spaltbarkeit, welche nach zwei Richtungen hin vollkommen ist, ergab bei der Messung mit dem Anlegegoniometer Winkel von 86 bis 87° und 93 bis 94°; der Versuch, den Hr. Dr. Carius machte, mit dem Reflexionsgoniometer zu messen, scheiterte an der Unebenheit der einen Art von Spaltungsflächen. Härte, Glanz und Farbe stimmen ganz mit denselben Eigenschaften des Oligoklases überein. Gegen das Vorkommen desselben im Zirkonsyenite aber kann um so weniger eingewendet werden, als derselbe fast in allen Syeniten getroffen wird, und ich ihn selbst in dem Syenite der Insel Lamöe bei Brevig beobachtete. Was aber die krystallographischen Verhältnisse der Spreustein-Krystalle betrifft, so stimmen diese mit denen des Oligoklases zwar

nicht ganz überein, können aber um so weniger als ein Beweis dafür angesehen werden, dafs die ursprünglichen Krystalle nicht dem Oligoklas angehört hätten, als nicht nur einzelne Winkel denen des letzteren sehr nahe stehen, sondern auch beim Oligoklase wie beim Spreustein die Formen- und Winkel-Verhältnisse noch nichts weniger als genau bekannt sind. F. Hessenberg bemerkt in seinen »Mineralogischen Notizen« Seite 6, dafs seine Messungsergebnisse an den besten Oligoklas-Krystallen von Arendal für gleiche Flächen sehr starke Schwankungen ergeben hätten, so dafs ein bis zwei Grad Abweichung, auch bei ziemlich glänzenden Flächen, häufig sey. Wenn aber solche Abweichungen bei unveränderten Krystallen vorkommen, um wie viel leichter ist es möglich, solche bei veränderten zu treffen, und so ist es hier; nicht nur dafs die ursprünglich wohl gleichen Winkel bedeutende Abweichungen zeigen, ich fand selbst an ein und derselben Kante des nämlichen Krystalles Schwankungen in dieser Beziehung, indem ich an dem einen Ende etwa 110°, am anderen aber bis 125° mafs. Diese Erscheinung ist bei den Spreusteinkrystallen wohl eine Folge des Umwandlungsprocesses; da nämlich die neue Substanz einen gröfseren Raum als die alte einnehmen mufste. wie aus der Vergleichung der specifischen Gewichte beider hervorgeht, wenn diefs nicht durch einen bedeutenden Verlust von Bestandtheilen ausgeglichen wurde, so ist wohl denkbar, dafs solche Ausgleichung nicht überall gleichmäfsig stattfand, wodurch selbst die Schärfe der Krystalle leiden konnte. Dafs aber Scheerer selbst solche Abweichungen der Form, durch pseudomorphe Bildung hervorgerufen, zugiebt, geht aus seinen eigenen Worten hervor. Als derselbe nämlich von der Uebereinstimmung gewisser Pseudomorphosen von Schlaggewalde mit dem Prosopit von Altenberg, worauf Hausmann aufmerksam gemacht hatte, sprach (in diesen Ann. Bd. 92, S. 614 u. ff.) und die Formen von jenen auf diesen zurückzuführen versuchte, obwohl seine Messungen mit denen von Zippe nicht im Einklang standen, da Schwan-

kungen bis zu 4 Grad vorkommen, bemerkte derselbe »jedoch kann eine verschiedene Ausbildungsschärfe der pseudomorphen Gestalt hieran schuld seyn.«

Noch mufs ich bemerken, dafs der Orthoklas, in welchem sich Spreusteinkrystalle finden, nicht selten, namentlich hinsichtlich der Farbe, verändert ist, indem er um so mehr bräunlich erscheint, je näher er sich jenen Krystallen befindet; die Spaltbarkeit ist noch vollkommen erhalten. allein die Härte hat etwas abgenommen, ebenso der Glanz und die Durchscheinenheit an den Kanten. Wenn man diesen Orthoklas im Kolben der Hitze aussetzt, decrepitirt er sehr heftig und giebt eine beträchtliche Menge Wasser. Selbst scheinbar ganz unveränderter Orthoklas aus der Nähe der Spreustein-Krystalle, aber nicht von Berührungsstellen mit denselben, gab Wasser. Hieraus ist deutlich ersichtbar, dafs der Umwandlungs-Procefs nicht ganz ohne Einflufs auf die umgebenden Substanzen der Pseudomorphosen war, indem man jenes Wasser doch unmöglich als ursprüngliches wird annehmen können.

So ist denn die Frage hinsichtlich der Spreustein-Krystalle insoweit vollständig entschieden, dafs wir in denselben Pseudomorphosen und keine Paramorphosen vor uns haben. Es hat keinen Paläo-Natrolith gegeben; und somit fallen auch alle geologische Hypothesen, welche sich an dessen frühere Existenz knüpfen, hinweg.

## VIII. *Analytisch-mineralogische Mittheilungen; von Dr. Carl Schnabel,*

Director der Realschule in Siegen.

### I. Zinkblüthe von Ramsbeck.

Dieses seltene Mineral findet sich in ausgedehntem Maafse auf den Bleierz- und Blendegruben bei Romsbeck in West-

phalen und zwar nicht allein in den Gruben, wo es in den abgebauten Räumen als Ueberzug des Gesteins vorkommt, sondern auch auf den Halden, deren Erzhaufwerke, so wie die aufgestürzten Berge, namentlich bei starkem Sonnenschein weifs auswittern. Der geringste Regen entfernt indessen die Auswitterung fast plötzlich. Die Untersuchung einer solchen von der Grube Bastenberg lieferte:

| | | |
|---|---|---|
| Zinkoxyd | 64,01 | |
| Kupferoxyd | 0,62 | |
| Eisenoxyd u. Thonerde | 2,48 | |
| Kalk | 0,52 | |
| Kohlensäure | 12,30 | |
| Hydratwasser | 13,59 | |
| Hygroskop. Wasser | 2,02 | (beim Trocknen im Wasserbade) |
| In Salzsäure unlöslicher Kieselrest | 3,88 | |
| Magnesia, Manganoxydul, Schwefelsäure | Spuren | |
| | 99,45 | |

woraus sich, nach Abweichung der zufälligen Beimischungen, ergiebt, dafs dieses erdige Auswitterungsproduct aus 3 Aeq. Zinkoxyd, 1 Aeq. Kohlensäure und 3 Aeq. Wasser besteht und durch die bekannte Formel der Zinkblüthe $CO_2 . 3ZnO + 3HO$ oder $ZnO . CO_2 + 2ZnO . HO$ ausgedrückt werden kann.

Die Erzführung der Romsbecker Lagerstätten, hauptsächlich aus Bleiglanz und Blende bestehend, ist an kalkige Schieferschichten gebunden; die Schichten enthalten sehr häufig Versteinerungen, welche gröfstentheils aus kohlens. Kalk zusammengesetzt sind. In obere Teufen ist das Vorkommen von Galmei, der ebenfalls als Zersetzungsproduct von Blende angesehen werden mufs, gewöhnlich. Bei der Untersuchung eines Schiefers zeigte sich, dafs derselbe auf seinen Kluftflächen mit erdiger Zinkblüthe bedeckt war; Wasser entzog ihm schwefelsauren Kalk, Salzsäure unter starkem Aufbrausen von Kohlensäure vielen Kalk, Eisenoxydul und Oxyd, wenig Zinkoxyd und Magnesia und die

gleichzeitige schwache Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas gab den Beweis, dafs noch unzersetzte Blende vorhanden war.

II. Kieselzinkerz von Cumillas bei Santander in Spanien.

Diefs Erz erscheint in concentrisch schaligen und faserigen Partien, ist weifs oder farblos, von starkem Glanz und an der Oberfläche gewöhnlich mehr oder weniger in dichte oder erdige, theilweise durch Eisenoxydhydrat braun gefärbte Zinkblüthe verwittert. Spec. Gewicht = 3,42. Da die vollständige Zersetzung durch Salzsäure schwierig von Statten ging, so wurde eine Aufschliefsung mit kohlens. Natron-Kali vorgenommen. Die Analyse ergab:

| | |
|---|---|
| Zinkoxyd | 66,25 |
| Kieselsäure | 23,74 |
| Wasser | 8,34 |
| Thonerde u. Eisenoxyd | 1,08 |
| Phosphorsäure | Spur |
| | 99,41 |

III. Braune Blende von der Grube »Mückenwiese« bei Burbach, Revier Siegen.

Sie bricht in derben krystallinischen Massen, bei deren Analyse

| | |
|---|---|
| 12,59 | Fe S |
| 70,45 | Zn S |
| 16,96 | Gebirgsart (unlöslich) |

erhalten wurde. Da die Aequivalente von Fe S und Zn S sich wie 1:5 verhalten, so kann die Zusammensetzung des von der beigemengten Gebirgsart befreiten Erzes mit

$$5\,ZnS + FeS$$

bezeichnet werden.

IV. Antimonocker (Stiblith)

fand sich mit Nickelantimonglanz und Spatheisenstein aus der Grube Hercules bei Eisern, Revier Siegen, in erdigen weifslichgelben bis braungelben Partien. Bei der Analyse

des im Wasserbade getrockneten (wobei ein Gewichtsverlust 3,84 Proc. Wasser) Pulvers fand ich

| | | |
|---|---|---|
| Nickeloxydul | 0,17 | |
| Eisenoxyd | 5,56 | mit Spuren von Manganoxyd |
| Wasser | 9,42 | |
| Antimonige Säure (od. antimons. Antimonoxyd) | 84,85 | (als Rest) |
| | 100,00. | |

Dieser Ocker ist offenbar aus der Verwitterung von Nickelantimonglanz und Spatheisenstein hervorgegangen und das Eisenoxyd als Hydrat anzunehmen.

### V. Oolithischer Thoneisenstein (Eisensandstein)

aus dem sogenannten braunen Jura von Hersbruck bei Nürnberg, lieferte bei der Analyse:

| | |
|---|---|
| Eisenoxyd | 55,68 |
| Thonerde | 7,24 |
| Wasser | 11,28 |
| Kieselrest | 25,97 |
| Manganoxyd | Spur |
| | 100,17 |

### VI. Dolomit

als Ausfüllungsmasse (Steinkern) eines Echinus von Ingolstadt (Baiern), an der Oberfläche krystallisch, hatte folgende Zusammensetzung

| | |
|---|---|
| Kohlens. Kalk | 55,48 |
| » Talkerde | 43,29 |
| Eisenoxyd | 0,48 |
| Kieselerde | 0,16 |
| Spuren von Wasser | — |
| | 9941 |

Siegen den 14. September 1858.

## IX. *Ueber den Leitungswiderstand des Nickels; von A. Arndtsen aus Christiania.*

Chemisch reines Nickel ist wie bekannt eine Seltenheit, und noch seltener in Form von Draht, passend zur Untersuchung des elektrischen Leitungswiderstandes; derselbe ist deshalb, meines Wissens, nur ein Mal, nämlich von Prof. Riefs untersucht worden.

Während meines Aufenthaltes in Göttingen hatte Hr. Hofrath Wöhler die Güte mir einen Nickeldraht zu leihen, den er von Deville bekommen hatte, und da dieser Draht, nach der Angabe des Hrn. Devilles aus vollkommen reinem Nickel gezogen war, wird vielleicht die folgende Bestimmung des Leitungswiderstandes desselben nicht ohne Interesse seyn.

Hierzu wurde die von Hrn. Prof. W. Weber angegebene Methode [1]) in Anwendung gebracht, indem ich den untersuchten Nickeldraht mit einem Kupferdraht verglich, dessen absoluter Widerstand aus früheren Versuchen bekannt war. Ferner wurde ein Spiegelgalvanometer benutzt, mit astatischer Nadel und zwei Multiplicatoren von dickem Draht, neben einander verbunden, so dafs der Widerstand sehr gering war. Als Elektromotor wurde ein magnetischer Inductor benutzt, bestehend aus einem festliegenden cylindrischen Magnetstab und einer beweglichen Inductorrolle, ebenfalls von dickem Draht, dessen Enden mit den Multiplicatordrähten des Galvanometers in Verbindung gebracht wurden. Der ganze Inductor war dicht neben dem Fernrohr, durch welches die Galvanometernadel beobachtet wurde, aufgestellt, so dafs ich selbst während der Beobachtungen die Inductionsstöfse in dem richtigen Zeitmoment hervorbringen konnte. Durch starke Schraubenklemmen wurde der Raum, in welchem die Inductorrolle hin und

1) Elektrodynamische Maafsbestimmungen, insbesondere Widerstandsmessungen. S. 204 u. folg.

her geschoben werden sollte, unveränderlich begränzt, so dafs alle Inductionsstöfse bei jeder Beobachtungsreihe genau denselben Integralwerth behielten.

Die zwei Verbindungspunkte zwischen den Enden des Inductordrahtes und des Multiplicatordrahtes werden mit $z$ und $k$ bezeichnet. Zur Vergleichung des Nickeldrahtes mit dem als Original benutzten Kupferdraht wurden dieselben zwischen $z$ und $k$ auf folgende vier Weisen eingeschaltet.

*A. Der Kupferdraht allein* wurde zwischen $z$ und $k$ eingeschaltet, so dafs der Strom sich theilen mufste zwischen dem Kupferdraht und dem Galvanometer.

*B.* Anstatt des Kupferdrahtes wurde der *Nickeldraht allein* eingeschaltet.

*C. Der Kupferdraht und der Nickeldraht wurden neben einander verbunden* und so zwischen $z$ und $k$ eingeschaltet.

*D. Der Kupferdraht und der Nickeldraht wurden nach einander verbunden* und zwischen $z$ und $k$ eingeschaltet.

Bei jeder von diesen vier Combinationen erhält also die Intensität des durch das Galvanometer circulirenden und durch dasselbe gemessenen Stromzweiges verschiedene Werthe. Bezeichnet man die zu den vier Combinationen $A$, $B$, $C$ und $D$ entsprechenden Stromintensitäten respective mit denselben Buchstaben, und bezeichnet man ferner den Widerstand des Nickeldrahtes mit $p$ und den Widerstand des Kupferdrahtes mit $q$, so ist nach Seite 213 der oben citirten Abhandlung

$$\frac{p}{q} = \frac{AB - AC}{AB - BC}$$

$$\frac{p}{q} = \sqrt{\frac{AB - BD}{AB - BD}}$$

Zur Bestimmung der Stromintensitäten $A$, $B$, $C$ und $D$ wurde die ebenfalls in der oben citirten Abhandlung (S. 349 u. folg.) beschriebene sogenannte Zurückwerfungsmethode benutzt.

»Diese Methode besteht wesentlich darin, dafs man durch einen momentanen Strom die Nadel plötzlich in Bewegung setzt und ihre erste Elongation beobachtet, darauf in dem

Augenblicke, wo die Nadel zum ersten Male wieder ihren ursprünglichen Stand passirt, wieder einen momentanen Strom auf sie wirken läfst, der aber, gleich allen folgenden, doppelt so stark ist, wie der erste. Dieser zweite Strom soll dieselbe Richtung wie der erste haben; alsdann wird die Nadel durch ihn in ihrer Bewegung nicht allein plötzlich gehemmt werden, sondern sogar eine Geschwindigkeit nach derselben Seite erhalten, von welcher sie herkommt. Man beobachtet sodann wieder die erste Elongation, welche die Nadel hierauf macht, die, ohne Dämpfung, der vorigen nahe gleich ist, und läfst die Nadel auf die andere Seite ihrer Ruhelage hinüberschwingen, und beobachtet hier auch noch die zweite Elongation. Erst wenn die Nadel von dieser anderen Seite her ihre Ruhelage wieder passirt, läfst man einen momentanen Strom, in entgegengesetzter Richtung als das zweite Mal, wirken und wirft sie dadurch nach derselben Seite zurück, woher sie kommt, und beobachtet die erste und zweite darauf folgende Elongation, worauf man, sobald die Nadel wieder ihre Ruhelage passirt, den momentanen Strom in entgegengesetzter Richtung wie das vorige Mal, wirken läfst, u. folg.«

»Man sieht dann, dafs die correspondirenden Beobachtungen (nämlich die 1., 5., 9., u. folg. oder die 2., 6., 10. u. folg., oder die 3., 7., 11. u. folg.) sich sehr schnell vier Gränzwerthen nähern. Bezeichnet man sodann den Unterschied des ersten und dritten Gränzwerthes mit $a$, den Unterschied des zweiten und vierten mit $b$, so ist das Verhältnifs von $a:b$ dem Verhältnifse zweier auf einander folgender Schwingungsbögen gleich, folglich:

$$\lambda = \log \text{nat} \frac{a}{b},$$

wenn $\lambda$ das logarithmische Decrement bezeichnet.

Ferner ist die Geschwindigkeit $c$, welche der Nadel von jedem momentanen Strome, mit Ausnahme des ersten, ertheilt wird,

$$c = \frac{\pi}{2T} \cdot \frac{a^2 + b^2}{\sqrt{ab}} \cdot e^{-\frac{\lambda}{\pi} \operatorname{arc\,tang} \frac{\lambda}{\pi}}$$

wo $T$ die Schwingungsdauer ohne Dämpfung bezeichnet.

Der Ausdruck:

$$\frac{a^2+b^2}{\sqrt{ab}}\cdot e^{-\frac{\lambda}{\pi}\,\mathrm{arc\,tang}\,\frac{\lambda}{\pi}}$$

kann also als Maafs der Stromintensität angesehen werden.

Die folgenden vier Tafeln enthalten die unmittelbaren Beobachtungsresultate. Hiebei ist zu bemerken, dafs die vier ersten aufgezeichneten Elongationen neben einander in derselben Horizontallinie stehen, darunter die vier folgenden u. s. w., und endlich ist für jede Verticalreihe der mittlere Werth der entsprechenden Elongationen angegeben

*A.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| 781,7 | 369,0 | 251,3 | 661,9 |
| 781,0 | 368,6 | 252,0 | 661,8 |
| 781,0 | 368,5 | 251,5 | 662,0 |
| 781,1 | 368,8 | 251,0 | 662,0 |
| 781,5 | 368,5 | 252,5 | 660,8 |
| 781,0 | 369,0 | 251,7 | 661,1 |
| 780,9 | 368,9 | 251,0 | 661,0 |
| 780,1 | 369,0 | 253,0 | 661,0 |
| 781,0 | 369,2 | 253,0 | 661,7 |
| 780,5 | 369,4 | 252,6 | 661,3 |
| 780,98 | 368,89 | 251,96 | 661,46 |

*B.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| 779,0 | 372,2 | 257,2 | 660,4 |
| 779,7 | 372,1 | 257,3 | 660,4 |
| 778,9 | 373,1 | 258,9 | 659,8 |
| 778,0 | 373,3 | 257,0 | 660,4 |
| 777,3 | 373,0 | 257,0 | 660,9 |
| 778,9 | 372,1 | 258,0 | 660,1 |
| 778,5 | 372,3 | 257,0 | 659,1 |
| 778,3 | 373,0 | 259,0 | 659,7 |
| 778,1 | 372,0 | 257,0 | 659,0 |
| 777,0 | 372,9 | 256,1 | 659,6 |
| 778,37 | 372,60 | 257,45 | 659,94 |

*C.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| 687,0 | 424,0 | 344,0 | 606,6 |
| 688,0 | 424,0 | 344,0 | 606,4 |
| 688,0 | 424,0 | 343,0 | 607,0 |
| 689,0 | 423,7 | 344,9 | 606,1 |
| 687,4 | 424,8 | 344,0 | 607,1 |
| 688,0 | 424,2 | 345,7 | 606,2 |
| 687,8 | 425,0 | 344,0 | 607,8 |
| 688,5 | 425,0 | 344,0 | 608,0 |
| 689,8 | 424,5 | 345,0 | 607,9 |
| 689,0 | 425,0 | 344,2 | 608,0 |
| 688,25 | 424,42 | 344,28 | 607,11 |

*D.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| 862,0 | 295,0 | 146,4 | 705,0 |
| 860,0 | 295,5 | 145,4 | 706,0 |
| 860,3 | 295,9 | 146,0 | 706,1 |
| 860,8 | 296,8 | 148,5 | 706,0 |
| 860,0 | 296,5 | 147,0 | 706,8 |
| 861,1 | 298,0 | 147,0 | 707,2 |
| 859,0 | 297,2 | 148,0 | 707,5 |
| 861,2 | 297,0 | 149,8 | 706,5 |
| 862,0 | 297,8 | 147,0 | 707,7 |
| 860,7 | 298,0 | 148,0 | — |
| 861,71 | 296,77 | 147,31 | 706,53 |

Sucht man in den obenstehenden Tafeln die Differenz zwischen dem ersten und dritten, und zwischen dem zweiten und vierten der angegebenen Mittelwerthe, und bezeichnet man diese Differenzen mit *a* und *b*, so erhält man für dieselben folgende Werthe:

| | *a* | *a* |
|---|---|---|
| *A* | 529,02 | 292,57 |
| *B* | 520,92 | 287,34 |
| *C* | 343,97 | 182,66 |
| *D* | 714,40 | 409,76 |

Diese Werthe für *a* und *b*, welche wie bekannt den Tangenten der doppelten Elongationswinkel proportional

sind, müssen auf solche Werthe reducirt werden, die den Elongationswinkeln selbst proportional sind. Da der Abstand des Spiegels von der Scale

2413 Scalentheile

betrug, so ist die hierzu nöthige Correction

$$= -\tfrac{1}{3}\frac{x^3}{2413^2} = -\frac{x^3}{17467707},$$

wenn $x$ die in Scalentheile ausgedrückten Werthe von $a$ und $b$ bezeichnet.

Nach Ausführung der Rechnung erhält man folgende corrigirte Werthe für $a$ und $b$:

| | $a$ | $b$ |
|---|---|---|
| $A$ | 520,54 | 291,14 |
| $B$ | 512,83 | 285,98 |
| $C$ | 341,64 | 182,34 |
| $D$ | 693,53 | 404,82 |

Mit diesen Werthen von $a$ und $b$ berechnete man dann ferner die folgende Tafel:

| | $\log \text{nat} \frac{a}{b} = k$ | $\frac{a^2+b^2}{\sqrt{ab}} \cdot e^{-\frac{\lambda}{\pi} \text{arc tang} \frac{\lambda}{\pi}}$ |
|---|---|---|
| $A$ | 0,5810625 | 883,36 |
| $B$ | 0,5840225 | 870,05 |
| $C$ | 0,6278844 | 577,63 |
| $D$ | 0,5358851 | 1179,77 |

wo die in der dritten Columne angegebenen Gröfsen als Maafs der Stromintensitäten $A$, $B$, $C$ und $D$ betrachtet werden können.

Es ergiebt sich dann endlich:

$$\frac{p}{q} = \frac{AB - AC}{AB - BC} = 0{,}971098$$

$$\frac{p}{q} = \sqrt{\frac{AB - BD}{AB - AD}} = 0{,}970882.$$

Der Widerstand des Nickeldrahtes verhält sich also zum Widerstand des Kupferdrahtes (im Mittel) wie

0,97099 : 1,

wobei noch zu bemerken ist, dafs die mittlere Temperatur während des Versuches

$$+ 13^{0},69 \text{ C.}$$

betrug.

Nach meinen früheren Versuchen über den Leitungswiderstand der Metalle [1]) ist *der absolute Widerstand* des angewandten Kupferdrahtes bei derselben Temperatur

$$= 2673880000\ ^{2}),$$

folglich der *absolute Widerstand des Nickeldrahtes*

$$= 2596313000.$$

Ferner war die *ganze Länge* des Nickeldrahtes $= 247,35^{mm}$, dessen *Masse* $= 279,2^{mm}$ und dessen *specifisches Gewicht* (bei $+ 9^{0},57$ C. gegen Wasser bei $+ 4^{0}$ C.) $= 8,8801$, also der mittlere Halbmesser

$$0^{mm},20115,$$

und da die Länge des zwischen den Klemmschrauben eingeschalteten Theils des Drahtes

$$240^{mm}$$

betrug, so war die reducirte Länge (d. i. die Länge eines $1^{mm}$ dicken Nickeldrahtes von demselben Widerstand wie der hier untersuchte)

$$1482,9^{mm}.$$

Daraus folgt ferner der Widerstand eines Nickeldrahtes von ein Millimeter Länge und ein Millimeter Durchmesser (der *relative Widerstand*)

$$1750835.$$

1) Pogg. Ann. Bd. CIV, S. 1 u. ff.

2) Der angewandte Kupferdraht war von demselben Stück wie der in oben citirter Abhandlung beschriebene Widerstandsetalon, dessen Länge $44000^{mm}$ betrug. Der Widerstand desselben bei $t^{0}$ wurde

$$= 47289243800 + 174447000 \cdot t$$

gefunden, also der Widerstand bei $13^{0},69$

$$= 49677326800.$$

Da der hier benutzte Kupferdraht nur eine Länge von

$$2368,3^{mm}$$

hatte, so ist der Widerstand desselben bei derselben Temperatur

$$= \frac{49677326800 \cdot 2368,3}{44000} = 2673880000.$$

Nach meinen früheren Versuchen ist der Widerstand eines Kupferdrahtes von denselben Dimensionen und bei derselben Temperatur

$$= 256711.$$

Wird also der Widerstand des Kupfers = 1 angenommen, so ist der Widerstand des Nickels

$$= 6,82$$

also nahe gleich dem Widerstand des Eisens, der nach meinen Messungen

$$= 6,66$$

ist. Nach Riefs [1]) verhält sich der Widerstand des Kupfers zum Widerstand des Nickels wie

$$1 : 7,60,$$

was mit meinem Resultat so nahe übereinstimmt, als man nach der Natur der Sache erwarten darf, zumal wenn man bemerkt, dafs Riefs nicht für die Reinheit der von ihm untersuchten Metalle einsteht.

Göttingen, im April 1858.

## X. *Ueber den Osteolith aus dem Kratzer Berge bei Friedland in Böhmen; von Dürre.*

In einem Steinbruche auf dem Kratzer Berge an der Nordseite des Dorfes Schönwalde bei Böhmisch-Friedland findet sich zwischen den senkrecht stehenden Basaltsäulen des Berges, die in dem Steinbruche sehr schön entblöfst sind, hier und da in zolldicken Lagen, ein schneeweifses erdiges Mineral, das offenbar ein Zersetzungsproduct des Basaltes ist. Hr. Prof. G. Rose durch den Dechanten Menzel aus Schönwalde darauf aufmerksam gemacht, hatte es auf einer Excursion mit Demselben gesammelt und mir zur Analyse

1) Die Lehre von der Reibungselektricität Bd. 1, S. 431.

mitgetheilt, die ich damit auch in dem Laboratorium des Hrn. Prof. H. Rose angestellt habe.

Das weiſse erdige Mineral hat im gepülverten Zustande nach zwei Versuchen ein specifisches Gewicht von 2,828 bis 2,829 und wird schon bei der gewöhnlichen Temperatur, wenn auch langsam, von Salzsäure und Salpetersäure zersetzt. Die Analyse ergab in 100 Theilen:

| | |
|---|---|
| Phosphorsäure | 34,639 |
| Kalkerde | 41,762 |
| Kieselsäure | 8,888 |
| Thonerde | 6,139 |
| Eisenoxyd | 0,506 |
| Magnesia | 0,791 |
| Chlor | Spur |
| Wasser | 2,970 |
| | 98,695 |

Hieraus ergiebt sich, daſs das Mineral *Osteolith* ist, wie das, welches in dem Dolerite von Ostheim bei Hanau vorkommt, und von Bromeis [1]) untersucht ist. Wie diesem, ist ihm auch ein Silicat, und zwar in noch etwas gröſserer Menge beigemengt; denn nimmt man an, daſs der Osteolith nur dreibasisch phosphorsaure Kalkerde sey, und berechnet man nach der gefundenen Phosphorsäure, 34,639 Proc., in dem Minerale vom Kratzer Berge, die mit ihm verbundene Kalkerde, so erhält man 40,985 Proc. Das übrig bleibende Silicat hat dann folgende Zusammensetzung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kieselsäure | 8,888 | 4,618 | |
| Thonerde | 6,139 | 2,867 | 3,019 |
| Eisenoxyd | 0,506 | 0,152 | |
| Kalkerde | 3,779 | 1,074 | 1,380 |
| Talkerde | 0,791 | 0,306 | |

woraus sich für das Silicat die am meisten entsprechende Formel

$$2\,\dddot{\mathrm{Al}}\,\dddot{\mathrm{Si}} + \dot{\mathrm{Ca}}^3\,\dddot{\mathrm{Si}}$$

ableiten läſst. Auf den Gehalt an Wasser, das übrigens

1) Vergl. Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 79, S. 1.

durch langes Trocknen bis 100° nicht entfernt werden kann, was auch durch den wenn auch sehr geringen Chlorgehalt wahrscheinlich gemacht wird, ist hierbei keine Rücksicht genommen.

Bromeis fand in dem Osteolithe von Ostheim 4 Proc. Kieselsäure, aufserdem noch etwas Kohlensäure, Kali und Natron, was wohl von der verschiedenen Zusammensetzung des Dolerites von Ostheim und des Basaltes vom Kratzer Berge herrühren mag, denn offenbar rührt der Osteolith vom letzteren Berge von der Zersetzung des Basaltes und des in ihm enthaltenen Apatites her, wie der Osteolith von Ostheim von der Zersetzung des Dolerits und seines Apatits, wie letzteres auch Bromeis auseinander gesetzt hat [1].

Die Analyse wurde auf folgende Weise ausgeführt: Das fein gepülverte, bei 100° getrocknete Mineral wurde mit Salzsäure aufgeschlossen und die Kieselsäure abgeschieden. Darauf ward der Kalk mittels Alkohol und Schwefelsäure gefällt und die Trennung der Phosphorsäure von den übrigen Basen nach der Fuchs'schen Methode (mittels Kieselfeuchtigkeit) bewirkt. Es war ganz unmöglich die Kieselsäure rein zu halten, wenn das Mineral mit Salpetersäure aufgeschlossen wurde. Mehrere auf diese Weise angestellte Versuche ergaben einen zu hohen Gehalt an Kieselsäure und diese enthielt nach vollständigem Auswaschen dann stets Thonerde. Da diese Versuche mit grofser Sorgfalt angestellt waren, namentlich das Eintrocknen im Wasserbade eher zu früh als zu spät beendigt wurde, so mufs das ungünstige Resultat der Gegenwart von Phosphorsäure zugeschrieben werden, wie diefs auch H. Rose in seinem Handbuch erwähnt. Im besten Fall erhielt ich $1\frac{1}{4}$ Proc. Kieselsäure zu viel, nämlich 10,081 Proc., während beim Aufschliefsen mit Salzsäure 8,952 Proc., 8,601 Proc., 8,892 Proc. und die schon oben angegebene Menge, nämlich 8,888 Proc. resultirten.

Auch die Trennung der Phosphorsäure vom Kalk mittels kohlensauren Baryts führte zu keinem Ziel; trotz mehr-

1) A. a O. S. 16.

tägiger Einwirkung und fleifsigen Umrühren blieb viel Phosphorsäure in Lösung, während die ganze Menge derselben an Baryt gebunden in den Niederschlag gehen soll.

---

## XI. *Ueber die Ausdehnbarkeit der über ihren Siedpunkt erhitzten Flüssigkeiten; von Hrn. Ch. Drion.*

(*Compt. rend. T. XLVI, p.* 1235.

In einer 1835 veröffentlichten Notiz legt Hr. Thilorier[1]) der flüssigen Kohlensäure zwischen 0° und 30° C. einen mittleren Ausdehnungscoëfficienten von 0,0142 bei, d. h. einen etwa viermal stärkeren als ihn Luft und Gas besitzen. Wenn diese Zahl richtig ist, wird es mehr als wahrscheinlich, dafs andere flüchtige Flüssigkeiten bei hinreichend von ihren Siedpunkten entfernten Temperaturen Ausdehnungscoëfficienten von eben solcher Gröfsenordnung zeigen werden. Um mich davon zu versichern, wählte ich zwei Flüssigkeiten von sehr verschiedener chemischer Constitution, Chlorwasserstoffäther und schweflige Säure; aus den von mir angestellten Versuchen glaube ich schliefsen zu können, dafs die von Hrn. Thilorier veröffentliche Thatsache eine allgemeine ist, und dafs die Flüssigkeiten bei Temperaturen in der Nähe derjenigen, bei welchen dieselben sich innerhalb sehr beschränkter Räume ganz in Dampf verwandeln, eine viel gröfsere Ausdehnbarkeit besitzen als Luft und Gase unter Drucken, die wenig von dem der Atmosphäre abweichen. Hier einige Worte über die von mir befolgte Methode.

Die Flüssigkeit, mit der ich operire, ist eingeschlossen in einen Ausflufs-Apparat, ähnlich in Form dem Maximumthermometer des Hrn. Walferdin. Dieser Apparat ist, neben einem empfindlichen Quecksilberthermometer, befe-

1) *L'Institut Année III*, 327. (Ann. Bd. XXXVI, S. 141.)

stigt in einer umgestülpten Glocke von 3 bis 4 Liter Capacität, die Wasser oder eine concentrirte und klare Lösung von Chlorcalcium enthält. Die Glocke hängt in einer Hülle von Blech, die auf einem mit Hahn versehenen Gasofen steht. Zwei gegenüberstehende Fenster von recht durchsichtigen Glimmertafeln erlauben mittelst eines Fernrohrs die Thermometer aus der Ferne zu beobachten. Mit Hülfe eines gehörig eingerichteten kreisrunden Agitators erhält man das Bad in allen Theilen in gleichförmiger Temperatur.

Die Beobachtungen geschehen paarweise; bei der ersten macht man das Ende der flüssigen Säule stationär vor einer der unteren Theilstriche des Stiels; bei der anderen läfst man sie zu dem oberen Theil steigen. Jedes Mal merkt man sich genau die Angaben der beiden Thermometer. Da man das Verhältnifs zwischea der Capacität des Behälters und der einer Abtheilung des Stieles kennt, so ist es leicht aus den beiden Ablesungen das Verhältnifs der scheinbaren Volume der Flüssigkeiten bei den Temperaturen der Beobachtungen abzuleiten und folglich auch den mittleren Coëfficienten der scheinbaren Ausdehnung zwischen diesen beiden Gränzen. Erhitzt man hierauf das Bad um etwa zehn Grade, so macht man einen Theil der Flüssigkeit ausfliefsen, und das Instrument wird dadurch für ein neues Temperatur-Intervall geschickt.

Bevor ich die numerischen Resultate meiner Versuche beibringe, glaube ich einige Bemerkungen machen zu müssen, die geeignet seyn werden, einen Begriff von deren Genauigkeit zu geben.

Durch die Versuche des Hrn. Cagniard de Latour weifs man, dafs die Flüssigkeiten bei sehr von ihren Siedepunkten entfernten Temperaturen Dämpfe von sehr beträchtlicher Dichtigkeit ausgeben. Es war also wichtig, mit der gröfsten Sorgfalt zu verhindern, dafs die in dem unteren Behälter und dem Stiele enthaltene Flüssigkeit einen Theil des zur Sättigung des oberen Behälters nöthigen Dampfes liefern könnte.

Dahin gelangt man ohne Mühe, wenn man dem Ausflufsschnabel eine grofse Länge (5 bis 6 Centm.) und einen fast mikroskopischen Durchmesser giebt. Ich habe mich versichert, dafs man bei dieser Einrichtung die beiden Behälter mehr als eine halbe Stunde lang um einige zwanzig Grad verschieden in der Temperatur halten kann, ohne dafs sich eine merkliche Destillation von dem einen in den an-

dern einstellt; ich glaube es also als erwiesen betrachten zu dürfen, dafs die in dem oberen Behälter enthaltene Flüssigkeit für sich allein allen zur Sättigung dieses Raumes angewandten Dampf lieferte. Man wird übrigens bemerken, dafs wenn in dem Intervalle zweier Beobachtungen ein Theil der thermometrischen Flüssigkeit verdampfte, diese Fehlerquelle die erhaltenen Zahlen nur zu klein machen und nichts an den allgemeinen Schlüssen aus meinen Versuchen ändern würde.

Die Anwendung des Leuchtgases macht die Herstellung eines stationären Maximums oder Minimums der Temperatur auf mehre Minuten äufserst leicht; bei einiger Uebung gelingt es sogar dieses Maximum oder Minimum für jeden beliebigen Punkt der Thermometerscale genau zu erhalten. Ehe ich die Angaben des Apparates aufzeichnete, sorgte ich immer dafür, die Temperatur einige Male und sehr langsam zwischen möglichst genäherten Gränzen schwanken zu lassen, um somit sicher zu seyn, dafs die Temperatur der flüchtigen Flüssigkeit nicht hinter der des Quecksilberthermometers zurückbliebe.

Folgendes sind nun einige der erhaltenen Resultate.

*Chlorwasserstoffäther.* Bei 0° ist dessen Ausdehnungscoëfficient nach Hrn. Pierre gleich 0,00157. Nach meinen Versuchen ist die scheinbare Ausdehnung derselben Flüssigkeit durchschnittlich für jeden Centesimalgrad 0,00360 des Volums bei 121°. Zwischen 128° und 134° = 0,00421 des Volums bei 128° und zwischen 144°,5 und 149°,25 = 0,00553 des Volums bei 144°,5.

*Schweflige Säure.* — Zwischen 0° und 18° C. ist ihre mittlere Ausdehnung = 0,00193. Zwischen 91° uud 99°,5 ist sie = 0,00368 des Volums bei 91°; zwischen 108°,5 und 115°,5 = 0,00463 des Volums bei 108°,5; zwischen 116° und 122° = 0,00533 des Volums bei 116°; zwischen 122° und 127° = 0,00600 des Volums bei 122°.

Es erreicht also beim Chlorwasserstoffäther der Ausdehnungscoëfficient den der Gase gegen 125° und bei der schwefligen Säure gegen 95°. Von diesen Temperaturen ab nimmt die Ausdehnung in einem wahrhaft überraschen- Grade zu.



Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstrafse 18.

1858. ANNALEN №. 10
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CV.

## I. *Einige Thatsachen betreffend das Schmelzen und Gefrieren des Wassers; von A. Mousson.*

### I. Die Ueberschmelzung.

Bekanntermaſsen gestattet vollkommene Ruhe, d. h. die Abhaltung aller Erschütterungen vom Boden und von der Luft her, Wasser mehrere Grade unter 0° zu erkalten, unter der Luftpumpe sogar bis — 12° und — 15° C. Der leiseste Anstoſs bewirkt dann, unter Erhebung der Temperatur auf 0°, ein rasches Erstarren.

Ueber 0° besteht nur *ein* Gleichgewichtszustand der Theilchen, der flüssige, weder recht stabil, noch labil, ein ähnlicher Zustand, wie ihn eine Kugel auf einer horizontalen Fläche für die Schwere darstellt. Unter 0° giebt es *zwei* Gleichgewichtszustände, einen flüssigen und einen festen, der eine ganz labil, der andere vollkommen stabil. Die geringste relative Umstellung Eines Theilchens zieht die Umwälzung aller anderen nach sich und die Flüssigkeit krystallisirt zu Eis. Alle Umstände, welche die Theilchen in ihrer Lage zurückhalten, ihre Beweglichkeit und Umstellung erschweren, werden zugleich die Eisbildung verzögern, wie mir scheint erklären sich hiernach folgende Fälle.

1. Wasser in ganz kleinen vollkommenen Kügelchen unter $\frac{1}{2}$mm auf nicht benetzter Oberfläche (auf Sammt, einer fein bestäubten Oberfläche, manchen Blättern etc.) hält sich bedeutend unter 0° flüssig und durchsichtig. Berührung mit einer Nadel veranlaſst das Erstarren, wie das schon früher für geschmolzenen Schwefel erkannt worden war. Die Unbeweglichkeit der oberflächlichen Theilchen einer Flüssigkeit ist geringer als diejenige der inneren Theilchen; je

mehr also die Oberfläche im Vergleich zur Masse vorwaltet, d. h. je kleiner die Kügelchen sind, desto länger werden sie sich flüssig erhalten können.

Aehnliches gilt von dünnen durch Cohäsion und Viscosität zusammengehaltenen Häutchen. Namentlich ist bekannt, wie die kleinen, den Dunst und Nebel bildenden Wasserbläschen auch in hoher Kälte flüssig bleiben, wie die, von dem Daseyn der durchsichtigen Hülle abhängigen, optischen Erscheinungen entschieden beweisen. Es sind nicht Eis-, sondern Wasserbläschen.

2. Die Kräfte der Cohäsion, Ursache der Capillarerscheinungen, haben einen ähnlichen Einfluß.

Es wurden unter Anderen acht Röhren, deren Weite, durch Wägung gemessener Längen Quecksilber bestimmt, von 0,187 auf 2,503$_{mm}$ anstieg, mit einem frei endenden Wasserfaden versehen (Länge gegen 300$^{mm}$). Die Röhren *a* (Fig. 3 Taf. II.) wurden *horizontal* gelegt, so daſs beiderseits, auſsen am Wasser, noch bis zu den Enden der Röhren, die zur Hinderung der Verdunstung mit Siegellack geschlossen waren, ein leerer Raum übrig blieb. Der gedeckte Kasten *A*, der neben einander die Röhren enthielt, war mit einem herausragenden Thermometer *b* versehen, und wurde, von zwei Armen *B* getragen, der kalten Luft ausgesetzt. Während der kalten Tage vom 2. bis 9. Jan. 1858 stieg das Thermometer am Tage nie über — 2° und sank in der Nacht immer auf — 5° bis 7° C. Nach dieser Zeit waren alle Röhren über 0,9$^{mm}$ gefroren; der von trübem Eise gebildete Eisfaden war im Mittel um 0,0988$^{mm}$ länger als der ursprüngliche Wasserfaden. Alle Röhren unter 0,7$^{mm}$ *blieben flüssig*, und blieben es, selbst wenn man sie durch Stöſse erschütterte, denen sie übrigens schon vorher bei dem wiederholt wehenden Nordwind vielfach ausgesetzt gewesen waren. Wurden die Röhren *c*, um einen längeren Wasserfaden zu erhalten, *schief* mit dem Ende in ein gefrierendes Wassergefäſs *C* eingetaucht und so der Kälte ausgesetzt, so wirkte der Einfluſs der Ansatzpunkte, und alle gefroren in der ersten Nacht, mit Ausnahme der zwei

feinsten, die 0,341 und 0,186$^{mm}$ Weite hatten. Dasselbe erfolgte mit den horizontalen Röhren, wenn der Wasserfaden an dem einen offenen Ende frei heraustrat, und sich dort als gröfserer Tropfen ausbreitete.

Eine dünne Wasserschicht zwischen zwei Spiegelplatten gefror nicht, wenn die Platten durch Schrauben zusammengeklemmt, bisweilen aber, nachdem sie einfach auf einander gelegt worden, da dann die Wasserschicht eine dickere war. Zwischen Eisflächen gefriert eine Wasserschicht *immer* unter dem beiderseitigen Einflufs der gleichartigen krystallisirten Theilchen. Es folgt, wie ich glaube aus diesen Thatsachen, dafs *alle Kräfte, welche die Umstellung der Theilchen erschweren, auch die Ueberschmelzung begünstigen.*

2. Schmelzung durch mechanische Arbeit.

Die mechanische Wärmetheorie der HH. Thomson und Clausius haben verschiedene Beziehungen zwischen Wärmemenge, Temperatur, Volumen und mechanischer Arbeit aufgedeckt, welche auf manche dunkle Erscheinungen der Wärmelehre Licht verbreiten, und manche neue Untersuchungen hervorriefen, deren Resultate ihr zur Bestätigung gedient haben.

Wenn eine mechanische Arbeit auf einen festen Körper ausgeübt wird, und wirklich auf ihn übergeht, so kann dadurch 1) den Cohäsionskräften entgegen, eine *innere Arbeit* geleistet werden; 2) es kann das ganze Volumen sich vergröfsern und dadurch dem äufsern Druck entgegen eine *äufsere Arbeit* verrichtet werden; endlich 3) kann ein Theil der Arbeit auf die materielle Theile selbst übergehen, die lebendige Kraft ihres Schwingungszustandes erhöhen, und somit durch *Erwärmung* sich offenbaren.

Bei den schönen Versuchen der HH. Faraday und Tyndall über die Umgestaltung des Eises durch Druck in jede beliebige Form; wird das Eis zermalmt, in die neue Form gedrängt, und bildet durch Verwachsen definitiv wieder *dichtes Eis*. Abgesehen von zufälligen Lücken hat nun dasselbe, wiewohl unter anderer Gestalt des Ganzen, wie-

der die nämliche Dichte als vorher; innere und äufsere Arbeit, welche stets mit räumlichen Veränderungen zusammenhängen, fehlen, oder vielmehr die Arbeit bei der Trennung der Theilchen und diejenige bei ihrer Wiedervereinigung haben sich aufgehoben, und auch die Temperatur des neuen Eises ist 0°, wie sie vorher war. In dem umgestalteten Eise findet sich demnach kein Theil der aufgewandten Arbeit wieder; dieselbe mufs also *ganz* zu Wärme geworden, das heifst in der *Schmelzung* eines anderen entsprechenden Theiles Eis zu finden seyn. Ich stellte in den kalten Tagen des Winters 1857 bis 1858 einige Versuche über die Zerdrückung des Eises mittelst einer starken hydraulischen Presse an, deren Kraft bis auf ein Bedeutendes steigen konnte [1]). Es wurden Stücke des reinsten glasigen Eises, von 9 bis 12 Centim. nach jeder Seite, zu dünnen Tafeln von wenigen Millimetern Dicke eines zusammenhängenden dichten, obgleich von kleinen Lücken getrübten Eises umgestaltet. Beim Fortschreiten der Operation begann ein Hervortreten von Schmelzungswasser, das bis zu Ende zunahm und nach mehreren Seiten von der Unterlage abflofs, wozu noch der kleine Antheil Wasser, der in den Lücken zurückblieb, hinzugerechnet werden mufs. In der kurzen Zeit des Versuchs, da der Zimmerraum überdiefs nur wenige Grade über 0° stand, konnte die äufsere Wärme unmöglich eine solche Schmelzung zu Stande bringen; es bleibt daher kein anderer Ausweg als dieselbe einer Wärmeentwicklung aus der mechanischen Arbeit zuzuschreiben.

An der hydraulischen Presse fehlte ein Manometer zur Messung des Druckes in jedem Augenblick; es war daher nicht möglich die mechanische Arbeit, die ausgeübt wurde, quantitativ mit der Schmelzwärme des gebildeten Wassers zu vergleichen. Ich hoffe den kommenden Winter diese

1) Diese Presse aus den Werkstätten der Hrn. Escher-Wyfs u. Comp. dient zum Ausprägen silberner Gegenstände und gehört Hrn. Goldschmied Fries, der sie uns mit der dankenswerthesten Bereitwilligkeit zur Verfügung stellte.

Vergleichung vornehmen zu können. Beträgt das in den Poren des gebildeten Eises zurückbleibende Wasser nicht einen zu erheblichen Antheil des Ganzen, so mufs man genähert zwischen der aufgewandten Arbeit und der Schmelzwärme des entstandenen Wassers jenes Verhältnifs wiederfinden, welches die HH. Joule und Thomson aus der Reibung der festen und flüssigen Körper und aus der Gasausdehnung als eine allgemeine Naturconstante aufgestellt haben. Einer Wärmeeinheit nämlich (1 Kilogrm. Wasser um einen Grad C. erwärmt) sollen 423 Kilogrammeter, oder einem Kilogrammeter ein Bruchtheil von 0,00237 Wärmeeinheiten entsprechen.

### 3 Liquefaction des Eises durch Druck.

Eine andere merkwürdige Folgerung aus der mechanischen Wärmetheorie besteht in einer Abhängigkeit des Schmelzpunktes von dem äufsern Druck, eine Abhängigkeit wie man sie früher nur für den Condensationspunkt der Dämpfe kannte.

Dieser Abhängigkeit zufolge, ändert sich für kleine Variationen der Schmelz- oder Erstarrungspunkt dem Drucke proportional und zwar in dem einen oder andern Sinne, je nachdem der flüssige Körper beim Erstarren sich zusammenzieht oder ausdehnt. Hat der Körper fest ein kleineres Volumen als flüssig, so *steigt* der Erstarrungspunkt, hat er ein gröfseres, so *sinkt* derselbe.

Die Richtigkeit dieser Folgerungen ist bereits durch Versuche aufser Zweifel gesetzt. Hr. Bunsen zeigte z. B. mit einem eignen piezometrischen Apparate, dafs der Erstarrungspunkt des Wallrathes und Paraffins für 1 Atm. um 0°,0208 und 0°,0386 steigt. Aehnliche Resultate erhielt Hr. Hopkins mittelst einer Hebelpresse für Wachs, Stearin, Schwefel, alles Substanzen, welche sich beim Erstarren contrahiren.

Das Umgekehrte erkannte Hr. W. Thomson für Wasser. Aus Versuchen mit einem gewöhnlichen Piezometer, welches Wasser, Eis und überdiefs ein vor dem Drucke ge-

schütztes ungemein empfindliches Thermometer enthielt, in welchen Versuchen die stets dem Schmelzpunkt des Eises entsprechende Temperatur der Flüssigkeit beobachtet wurde, ergab sich auf eine Atmosphäre eine Senkung des Schmelzpunktes von 0,00747. Die Theorie des Hrn. Clausius giebt nahe übereinstimmend 0,00758.

Die Frage, die ich mir vorlegte, war eine etwas andere. Das gefrierende Wasser dehnt sich bei 0° und 1 Atm. um etwa $\frac{1}{9}$ aus: was geschieht 1) wenn man die Ausdehnung hindert? 2) wenn man das Eisvolumen durch sehr starken Druck auf das ursprüngliche Wasservolumen zurückführt? Erhält man comprimirtes Eis, oder erhält man Wasser? Vergeblich sieht man sich nach einer Beantwortung dieser Fragen um, sie scheinen wirklich die Aufmerksamkeit der Physiker noch nicht auf sich gezogen zu haben.

1) Mit der ersten obiger Fragen stehen allerdings Versuche in Verbindung, welche William in Quebeck vor längerer Zeit anstellte, in der Absicht die Kraft zu messen, mit welcher das gefrierende Wasser sich ausdehnt. Er setzte dicke eiserne Bomben, die mit Wasser gefüllt und mittelst eines eingeschlagenen Eisenstöpsels verschlossen waren, der Kälte aus. Erst bei einer tiefen Temperatur, einmal z. B. erst bei — 28°,7, wurde entweder der Stöpsel gewaltsam herausgetrieben, oder die Bombe zerprengt; es schien das Wasser bis zu dieser Temperatur flüssig geblieben, und erst im Augenblick, wo es Raum gewann, zu Eis geworden zu seyn.

Ich wünschte diese Frage des Flüssigbleibens unter hinlänglichem Druck augenfällig zu beantworten und benutzte hiezu den folgenden Apparat. Es wurde ein dickes vierkantiges Eisenprisma Fig. 4ᵃ u. 4ᵇ Taf. II aus zwei genau aneinander schliefsenden und mit starken Schrauben *a* zu verbindenden Längshälften *A*, *B* gebildet. Durch die Länge desselben, also zur Hälfte in jeder Prismahälfte, ging zur Aufnahme des Wassers ein 6ᵐᵐ weiter Hohlraum *b*. Eine starke Schraube *C*, die ihre Mutter im Eisenprisma hatte, pafste mit ihrem konischen Ende in das gleich gestaltete

Ende des Hohlraums und bildete dessen unteren Verschlufs. Von der anderen Seite wirkte ein comprimirender Stahlstempel *C*. Das Eisenprisma bildete nämlich oben eine starke Schraube, über welche mittelst eines langen Hebelarms die den Stempel treibende Schraubenmutter *D* herabbewegt wurde. Eine feine, mit Schraube verschliefsbare Oeffnung *d*, die seitlings in den Hohlraum reichte, bezeichnete die Stelle von der an, der Stempel auf das Wasser zu wirken begann. Die Liederung, sowohl am Stempel in *e*, als an der Schlufsschraube in *f*, wurde durch Blei hergestellt. Um durch den Hohlraum blicken zu können, ging quer durch die beiden Hälften des Eisenprismas eine etwa 10$^{mm}$ hohe und 2$^{mm}$ breite Oeffnung *g*. Zum Verschlufs derselben waren zu beiden Seiten des Hohlraums 12$^{mm}$ dicke Spiegelglasstücke *h* in das Eisen eingelassen und an der inneren Seite der beiden Prismenhälften durch Eisenplatten und Schrauben festgehalten. Alle Fugen waren auf das Genaueste ausgearbeitet und vor der Verbindung mit einem Anstrich von flüssigem Gummi elasticum versehen, was unter gewöhnlichen Umständen einen vorzüglichen Verschlufs bewirkt.

Hatte man den Hohlraum von der Stempelseite her mit Wasser gefüllt, brachte als Index *k* ein dickes Stück Kupferdraht in dasselbe, lang genug um theilweise durch die Ritze gesehen zu werden, und liefs die Schraube auf den Stempel wirken, so befand sich das Wasser abgeschlossen unter dem hervorgebrachten Druck, und man erkannte den flüssigen Zustand daran, dafs beim Umkehren des ganzen Eisenprismas der Index *k* vor der Ritze vorbei nach dem anderen Ende des Hohlraums ging und mit seinem anderen Ende gesehen wurde.

Bei einem der Versuche füllte man den Hohlraum im Freien mit Wasser, das nahe an 0° war und liefs das ganze Prisma von Morgens 10 Uhr bis Abends 4 Uhr der kalten Luft ausgesetzt, die — 3° hatte. Der Index blieb immer beweglich, das Wasser also flüssig. Später sank die Kälte auf — 5°, der Hohlraum trübte sich und wurde fest. Beim

Oeffnen zeigte sich, dafs die Gummielasticum-Haut der Fugen, ihrer Dünne und Compression ungeachtet, zurück gedrängt worden war und dem Wasser theils einen Spielraum zur Ausdehnung, theils einen kleinen Ausweg geboten hatte.

Hielt auch der Apparat keinen gröfseren Druck aus, so war damit immerhin erwiesen, dafs bis — 3° *die Unterdrückung der Ausdehnung die Hinderung des Gefrierens* zur Folge hatte. Was aber für — 3° galt, mufs natürlich auch für gröfsere Kälte seine Richtigkeit haben, wenn das Gefäfs nur stark und widerstehend genug ist.

2) Zur *Compression des Eises* genügt der vorige Apparat nicht. Der Fugenverschlufs durch Gummi elasticum, durch Blei oder Zinn, widerstand nicht; die dicken Glasstücke, wiewohl sie nur in der Ausdehnung der Ritze dem Drucke unterworfen waren, zersprangen jedesmal, endlich vermochte das Gewinde der Eisenschraube den Druck nicht zu ertragen und wurde zerdrückt. Nach mancherlei vergeblichen Versuchen erfüllte endlich der folgende Apparat, in welchem alle Fugen vermieden und alle dem Drucke ausgesetzten Theile aus dem besten Stahle hergestellt wurden, vollständig seinen Zweck.

Durch die Axe eines 151$^{mm}$ langen und 43$^{mm}$ dicken massiven, vierkantigen Prisma *A* (Fig. 5$^a$ u. 5$^b$ Taf. II) des besten Stahls ist der Hohlraum *B* gebohrt. Oben in *a* 8,61$^{mm}$ weit, verengt er sich sehr langsam bis auf einen cylindrischen Theil *bc* von 7,12$^{mm}$ Weite, der unten wieder in einen konischen Theil von 11,70$^{mm}$ Länge und 10,91$^{mm}$ Oeffnung ausläuft. Jener ist die Stempelseite, dieser die Schlufsseite des Raumes. Zum Verschlufs beiderseits hat sich kein Metall bewährt als recht reines homogenes Kupfer, das mit genau gearbeiteter konischer Form in die konischen Höhlungen hineingetrieben wurde. Unten geschieht es durch eine Schlufsschraube *C*, deren Mutter in das Stahlprisma geschnitten ist, oben durch einen 32,49$^{mm}$ langen 8$^{mm}$ dicken cylindrischen Stempel vom härtesten Stahle *D*, auf den ebenfalls mit Stahlkopf die grofse Schraubenmutter *E* wirkt, welche mittelst eines 600$^{mm}$ langen Hebels *F* gedreht wird. Die

als Liederung dienenden Kupferkegel sind durch *e* und *f* dargestellt. Da hier kein Durchsehen zur Beobachtung des Index möglich ist, kann über den Zustand des Inhaltes des Hohlraumes nicht anders geurtheilt werden, als durch Umkehrung des Apparates und durch Beobachtung der Seite, wo beim Oeffnen der Schlufsschraube *C* der Index (ein Kupfercylinder von 23,59$^{mm}$ Länge und 5,13$^{mm}$ Dicke) sich befindet.

Die genaue Beschreibung des letzten Versuches, der ohne irgend einen Unfall verlief, wird das ganze Verfahren vollständig aufklären.

Der Versuch wurde den 27. Februar an einem der kälteren Tage Morgens 8 Uhr bei — 9$^{0}$,5 C. begonnen. Man hatte schon den Abend vorher den Hohlraum *B* von der Stempelseite her mittelst des langen Kupferkegels *e*, des Stahlstempels *D* und der grofsen Mutter *E* festgeschlossen, den Hohlraum *in umgekehrter Stellung* mit ausgekochtem Wasser gefüllt, in denselben den Index *d* versenkt und das Ganze der Nachtkälte überlassen. Am Morgen wurde die durch das Gefrieren des Wassers im Grunde des konischen Raumes *c* entstandene Eiswarze mit Sorgfalt entfernt, der kurze Kupferkegel *F* eingesetzt und mittelst der Schlufsschraube *C* mit möglichster Kraft eingetrieben. Nun kehrte man das ganze Prisma, das Stempelende nach oben, um, und befestigte es in dieser Stellung (Fig. 6 Taf. II) an einen starken Balken, der zwischen zwei Bäumen angebracht war. Der eingefrorne Index *d* befand sich jetzt oben, im dichten glasigen Eis des Hohlraums *B* und alles war zubereitet um durch Einwirkung der grofsen Mutter *E* den Druck wirken zu lassen. Blieb das Eis fest, so mufste beim Oeffnen der unten liegenden Schlufsschraube nach dem Kupferkegel *f* erst ein Eiscylinder und nachher der Index *d* erscheinen; war durch den Druck Wasser entstanden, so hätte sich der Index *d* an die Schlufsseite des Hohlraums bewegen, und *zuerst*, nachher der Eiscylinder, erscheinen müssen.

Bei Ausübung des Druckes war voraus jede Erwärmung und Schmelzung aus der Arbeit selbst zu vermeiden; eine

Erwärmung welche, dem Frühern zufolge, keineswegs unbedeutend ist. Zu dem Ende blieb das Prisma während der ganzen, in der kalten Luft (unter — 3° C.) vorgenommenen Operation stets von einer Kältemischung aus Schnee und Salz, deren Temperatur sich nur von — 21° auf — 18° veränderte, umschlossen und wurde nie anders, als mit ganz kalten Werkzeugen berührt; aufserdem liefs man die Arbeit so langsam vor sich gehen, dafs an eine Erwärmung nicht zu denken war. Man drehte nämlich den Hebel ganz langsam um nicht mehr als $\frac{1}{8}$ Umdrehung, und wartete jedesmal wieder 5 bis 8 Minuten, um eine zweite ähnliche Bewegung auszuführen. Bei diesem Verfahren waren vier Stunden nothwendig, um die Mutter um $2\frac{1}{2}$ Windungen oder, da die Windung $3{,}644^{mm}$ Höhe hatte, um $9{,}11^{mm}$ vorwärts zu bewegen.

Als man nach diesem Verfahren die untere Schlufsschraube *C* in schiefer Stellung (Fig. 7 Taf. II) immer in voller Kälte öffnete und den kleinen Konus löste, trat derselbe sofort etwas heraus und an seiner Seite bildete sich augenblicklich Eis. Gleich hinter dem Konus folgte der Index *d* und erst *nach diesem* ein dichter Eiscylinder, der sich im Augenblick des Oeffnens gebildet haben mufste. Damit war erwiesen, dafs sich der Index *d*, unter dem Einflufs des Druckes, von dem einen nach dem anderen Ende des anfänglich von Eis gefüllten Hohlraums begeben hatte, was nicht anders als durch eine Schmelzung des Eises erklärbar ist, womit auch die Erscheinungen beim Oeffnen selbst übereinstimmen. Alle Umstände waren so günstig, die ganze Operation ging so regelmäfsig vor sich, der Verschlufs aller Theile bewährte sich so gut, dafs ich den Versuch als entscheidend, es als erwiesen betrachte, *dafs Eis bei — 18° C. durch hinlänglich starken Druck zu Wasser wird.*

Es wäre interessant zu wissen 1) wie weit bei dem Versuche die Compression des Eises getrieben wurde, 2) welcher Druck denn eigentlich nach Abzug der Kraft, die *von* den Widerständen des Apparates in Anspruch genom-

men wurde, auf das Eis wirkte. Die Natur des Versuches gestattete nur höchst oberflächliche Berechnungen, indessen geben die folgenden Daten eine Vorstellung von den Gröfsen, um die es sich handelt.

1) Der Hohlraum zwischen den Kupferkegeln *e* und *f* der anfangs das Eis enthielt, hatte 41,18$^{mm}$ Länge auf 7,12$^{mm}$ Weite, also einen Querschnitt 39,815 Quadratmillim. und einen Inhalt von 1759,01 Cubicmillim.; davon nahm der Index 487,589 Cubicmillim. ein, so dafs das Volumen des Eises anfangs 1271,45 Cubicmillim. betrug.

Durch die Arbeit der Schraubenmutter *E* rückte, wie gesagt, der Stahlstempel um 9,11$^{mm}$ vor, der lange Kupferkegel *e*, anfänglich 61,40$^{mm}$ lang, rückte aber mit seinem Ende nur um 4,28$^{mm}$ vor, und verkürzte sich also um 4,83$^{mm}$, was daher rührte, dafs ein Theil des Metalls als feste Kupferhülle zwischen dem Stempel und der Wand des Hohlraumes herausgedrängt wurde. Das Vorrücken um 4,28$^{mm}$ entspricht einer Verkleinerung des Hohlraumes um 170,41 Cubikmillim.; die Compression betrug also 170,41 : 1271,45 = 1 : 7,46; zwischen $\frac{1}{7}$ bis $\frac{1}{8}$ des anfänglichen Eisvolumens.

2) Um einigermafsen den Druck zu bestimmen, liefs man die Kraft nicht unmittelbar, sondern durch Vermittlung eines durch vorläufige Versuche erprobten Federdynamometers auf den langen Hebel *F* wirken. Beim anfänglichen Eintreiben des langen Kupferkegels *e* wandte man eine Kraft von 22,5 Kil. am Hebel an. Mit dieser Kraft begann auch die Compression und stieg nun regelmäfsig durch die einzelnen Stufen der Arbeit bis auf 69,75 Kil. Der Unterschied dieser beiden Zahlen darf indefs nicht für die auf das Eis wirkende Kraft genommen werden, denn es stiegen nothwendig alle Widerstände (die Reibung der grofsen Schraube; diejenige am Kopfe des Stempels, der durch ein bewegliches Stahlstück *g* vor Verdrehung gesichert war; endlich der Widerstand des Kupferkegels *e* beim Vorrücken in seiner Höhlung) mit dem Drucke auf unbekannte Weise.

Eine Berechnung dieser Gröfse auf theoretischem Wege liefs sich in Ermangelung aller Elemente dazu nicht ausfüh-

ren; um sie versuchsweise einigermafsen zu schätzen, bestimmte man nach Beendigung der ganzen Operation und nach Entleerung des Hohlraums von Eis, die zu einer kleinen Bewegung des Kupferkegels *e* erforderliche Kraft, wenn der Kegel noch einen durch eine Hebelvorrichtung erzeugten Gegendruck von 408,8 Kil. zu überwinden hatte. Drei Versuche ergaben im Mittel, dafs die Bewegung des Kegels allein 44,2 Kil. und mit obigem Gegendruck 46,2 Kil. Kraft am Hebel erforderte. Demnach erhöhen 408,8 Kil. Gegendruck die Kraft am Hebel um 2 Kil.; auf 1 Kil. Kraftvermehrung am Hebel geht ein Gegendruck von 204,4 Kil. an den Kupferkegel.

Da nun die Kraft zur Compression des Eises zuletzt 69,75 Kil. betrug, diejenige für den Kegel allein 44,2 Kil., so bewirkte das Daseyn des Eises eine Vermehrung der Kraft von 69,75 — 44,2 = 25,55 Kil., entsprechend einem Gegendruck von 25,55 × 204,4 = 5222,42 Kil. Dieser Druck wirkte gegen die Endfläche des Kupferkegels von 39,815 Quadratmillim, auf jedes Quadratmillim. also mit 131,161 Kil. Da nun eine Atmosphäre auf 1 Quadratmillim. 0,010333 Kil. entspricht, so betrug der Druck 131,161 : 0,01033 = 13070 Atm.

Bei der Unsicherheit der Daten fehlt dieser Zahl natürlich jede Genauigkeit. Unter 13070 Atmosphären wäre also das Eis bei — 18° bis — 20° flüssig, womit aber nicht gesagt ist, dafs nicht ein weit kleinerer Druck schon genügt hätte, zumal wenn der Versuch bei einer weniger tiefen Temperatur angestellt worden wäre, was hier zur vollständigen Vermeidung aller Schmelzung aus der mechanischen Arbeit vermieden wurde. Dürfte man den früher angeführten aus der Theorie abgeleiteten Coëfficienten einer Senkung des Schmelzpunktes von 0,00748° C. für eine Atmosphäre, noch für gröfsere drückende Kräfte anwenden, so würden 20° Schmelzpunktsenkung einen Druck von 2640 Atm. verlangen, 5 mal weniger als der ausgeübte Druck. So weit indefs ist man nicht berechtigt jene Zahl anzuwenden. Sie folgt nämlich aus der angenäherten Formel

$$\delta\tau = k \cdot \frac{V - V'}{L} \cdot \delta p$$

in welcher $\delta\tau$ die Veränderung des Schmelzpunktes für eine Druckänderung $\delta p$, $V$, $V'$ die Volumina der gleichen Körpermenge im flüssigen und festen Zustand, $L$ die Schmelzungswärme bei $\tau$ und $p$, $k$ endlich einen absoluten constanten Coëfficienten bezeichnet. So lange man $\frac{V-V'}{L}$ als constant betrachten darf, wird $\delta\tau$ auch mit $\delta p$ proportional seyn, was in den früheren angegebenen Versuchen von Bunsen und Hopkins angenommen wurde. Bei den ungeheuren drückenden Kräften, die in den gegenwärtigen Versuchen ausgeübt wurden, ist offenbar diese Voraussetzung, selbst angenähert, nicht mehr zulässig, und es fehlt an allen Erfahrungen über die Aenderungen jener Gröfse.

Die folgende Auffassung mag die Sachlage noch klarer darstellen. Denkt man sich das Volumen des Wassers durch eine Ordinate dargestellt, die Temperatur durch eine Abscisse, so wird die Linie *abc* (Fig. 8 Taf. II), die ihre Minimum-Ordinate bei 4° hat, die Veränderung des Volumens darstellen. Den Versuchen zufolge steigt sie jenseits 0° noch immer stetig in wachsendem Verhältnifs, und zwar theoretisch genommen ins Unbegränzte nach *c* hin. Von 0° an hat man ein zweites Volumen *d'* dem Eise angehörend und dieses zieht sich durch Kälte, wie bei allen anderen festen Körpern, stetig zusammen, woraus die Linie *d'c'* hervorgeht. Die steigende Linie *dc* und die sinkende *d'c'*, hinlänglich verlängert, werden in einem Punkte *c* zusammentreffen, für die entsprechende Temperatur würde der Körper *bei gleichem Volumen flüssig und fest* seyn können.

Bezeichnen $V_0$, $V'_0$ das Volumen von Wasser und Eis bei 0°; $\alpha$, $\alpha'$ die Coëfficienten der Ausdehnung des erstern, und der Contraction des letzteren für 1° Erkältung, beide unveränderlich angenommen, so würde jene Temperatur $t$ gleichen festen und flüssigen Volumens, gefunden aus

$$V_0\,(1+\alpha t) = V'_0\,(1-\beta t).$$

Sey ferner $\gamma$ die Ausdehnung der Eisbildung für die Cubikeinheit also $V'_0 = V_0\,(1+\gamma)$ so hat man die Bedingung:

$$1 + \alpha t = (1 + \gamma)(1 - \beta t)$$

woraus

$$t = \frac{\gamma}{\alpha + (1 + \gamma)\beta}$$

Beim Wasser hat man $\gamma = 0{,}09$; die Coëfficienten $\alpha$ und $\beta$ kennt man leider nur in der Nähe von 0°, während man in dem Ausdruck der mittleren Werthe dieser Gröfsen zwischen 0° und $\tau$ bedürfte. Die HH. Geifsler und Plücker fanden bei 0° $\beta = 0{,}0001585$; Hr. Pierre (zufolge der Berechnung des Hrn. Frankenheim) erhielt als mittleren Coëfficienten des Wassers von 0° bis — 15° $\alpha = 0{,}000250$; diese Werthe in die Formel gesetzt, geben $t = -212°$ C.; da indefs $\alpha$ mit sinkender Temperatur wächst, $\beta$ dagegen abnimmt, beides auf unbekannte Weise, so kann diese Bestimmung auf keine Genauigkeit Anspruch machen.

Das System der beiden Curven *abdc* und *d′c′* ändert nun sich aber, wenn der Druck von *einer* Atmosphäre auf eine gröfsere Zahl derselben übergeht. Da Eis und Wasser durch Druck ihr Volumen vermindern, sinken beide Curven auf einen tiefern Stand herab, verwandeln sich z. B. in $\delta\gamma$ und $\delta'\gamma'$; zugleich auch verschiebt sich der Anfangspunkt von $\delta'\gamma'$ oder der Schmelzpunkt auf eine tiefere Temperatur. Die wahrscheinlichste Deutung der Liquefaction durch Druck besteht, wie mir scheint nun darin, dafs bei solchem Drucke $\delta'\gamma'$ oder die Ausdehnung der Eisbildung zuletzt verschwindet oder der Convergenzpunkt *e* in die vorhandene Temperatur vorrückt. Ein gröfserer Druck wird das Wasser flüssig erhalten, ein kleinerer ein doppeltes Volumen gestatten, entsprechend dem festen und flüssigen Zustande. Je kleiner der Druck, desto tiefer liegt die Temperatur, für welche beide Zustände sich in Ein Volumen vereinigen.

Ich wünsche übrigens durch diese Bemerkungen den Gegenstand der Aufmerksamkeit der Physiker zu empfehlen.

Zürich, im August 1858.

## II. *Darstellung aller Polarisationsbewegungen und einer zweiten verwandten Wellenbewegung durch Zusammensetzung zweier Schraubenbewegungen, nebst Nachricht von einem Apparat dazu;*
## *von C. L. Gerling in Marburg.*

Ausgehend von der Bemerkung, dafs alle Bewegungen, welche bei der Polarisation des Lichts zur Betrachtung kommen, sich auf die Zusammensetzung der Bewegungen zweier Schrauben zurückführen lassen, unternahm ich im Frühjahr 1855 einen neuen Wellen-Apparat zu construiren, welcher bei Vorlesungs-Versuchen vor dem sonst so sinnreichen Fessel'schen Apparat [1]) die Vorzüge einer beliebig continuirlichen Bewegung und gröfseren Dauerhaftigkeit voraus haben sollte. Diese Construction führte mir nun auch Hr. Mechanicus Schubart während des folgenden Jahres vorerst an einem Modell mit zwei Schrauben so weit aus, dafs eine Ueberzeugung von der Zweckmäfsigkeit im Allgemeinen gewonnen wurde. Ich konnte das fertige Modell am 11. Juli 1856 in unserer naturforschenden Gesellschaft vorzeigen und machte von meiner Beschäftigung mit dem Gegenstand und dem bisherigen Erfolg am 20. Sept. 1856 in der mathematischen Section der Naturforscher-Versammlung zu Wien eine Mittheilung.

Mit Hülfe dieses Modells habe ich seitdem den Gegenstand weiter verfolgt, und bin jetzt seit Kurzem im Besitz eines Apparats, der schon in dieser ersten Ausführung seinen Zweck vollständig erfüllt.

Aber nicht blofs zu einer Maschine für Darstellung der Polarisationsbewegungen führten diese Arbeiten, sondern auch, schon bei der Anfertigung des Modells, zur Auffindung einer, meines Wissens bisjetzt noch nicht untersuchten Wellenbewegung, welche gleichsam ein *Gegenstück zur Polarisationsbewegung* macht.

1) Diese Ann. Bd. 78, S. 421.

wächst, die Ordinate desselben aber abnimmt, so dafs also bei rechtläufiger Bewegung der Hauptradius in seiner Ebene umläuft wie der Zeiger einer Uhr über dem Zifferblatt.

Weil hier aber *zwei* solche excentrische Kreise in Betrachtung kommen, so ist zunächst deren ursprüngliche Stellung gegen einander auszudrücken. Dazu bezeichne man dasjenige positive, von 0 bis 360° fortgezählte, $w$, welches bei dem rechtsliegenden Kreise stattfindet, wenn der Hauptradius des linksliegenden Kreises mit der Ordinaten-Axe parallel ist, mit $W$.

Zuletzt bleiben noch die beiden Fälle zu unterscheiden, wo beide Kreise in demselben Sinn, und wo sie im entgegengesetzten Sinn mit gleicher Winkelgeschwindigkeit umlaufen. Hiebei ist es erlaubt vorauszusetzen, dafs der rechtsliegende Kreis auch rechtläufig sey und bleibe, während der linksliegende das eine Mal gleichfalls rechtläufig, das andere Mal rückläufig ist. Die beiden anderen Combinationen fallen nämlich durch blofse Umkehrung der verticalen Ebene um die Ordinaten-Axe darauf zurück.

§. 3.

Nach allen Obigen hat man also für den *ersten Fall*, wo beide Kreise rechtläufig sind, zu setzen

$$\left.\begin{array}{ll} x_1 = -a + e\sin w + b; & y_1 = e\cos w + b \\ x_2 = +a + e\sin(W+w) - b; & y_2 = e\cos(W+w) + b \end{array}\right\} \quad (2)$$

Substituirt man diese Werthe in die Formel (1) so kommt zunächst

$$\left.\begin{array}{l} \frac{x_1+x_2}{2} = \frac{e}{2}[\sin w - \sin(W+w)] \\ \quad = e\cos\frac{1}{2}W\sin(\frac{1}{2}W+w) \\ \frac{x_1-x_2}{2} = \frac{e}{2}[\sin w - \sin(W+w)] - a + b \\ \quad = -e\sin\frac{1}{2}W\cos(\frac{1}{2}W+w) - a + b \\ \frac{y_1+y_2}{2} = \frac{e}{2}[\cos w + \cos(W+w)] + b \\ \quad = e\cos\frac{1}{2}W\cos(\frac{1}{2}W+w) + b \\ \frac{y_1-y_2}{2} = \frac{e}{2}[\cos w - \cos(W+w)] \\ \quad = e\sin\frac{1}{2}W\sin(\frac{1}{2}W+w \end{array}\right\} \quad (3)$$

woraus dann folgt:

$$\left.\begin{aligned} x &= e(\cos \tfrac{1}{2} W + \sin \tfrac{1}{2} W) \sin (\tfrac{1}{2} W + w) \\ y &= e(\cos \tfrac{1}{2} W - \sin \tfrac{1}{2} W) \cos (\tfrac{1}{2} W + w) - a + 2b \end{aligned}\right\} (4)$$

Den constanten Theil der Ordinaten schaffe man nun dadurch fort, dafs man allen Ordinaten die Gröfse $+a-2b$ zufügt, d. h. dafs man den Anfangspunkt der Coordinaten in denjenigen Punkt der Ordinaten-Axe verlegt, wo dieselbe von der geraden Linie geschnitten wird, welche man durch die Mittelpünkte der von den Berührungspunkten beschriebenen Kreise (§. 2) der Dreiecks-Katheten parallel legt. Zieht man sodann noch die Parenthesen in (4) zusammen [1] und erhält somit bequeme Ausdrücke für den jedesmaligen Ort des bewegten Punktes, so bleibt endlich nur das veränderliche $w$ zu eliminiren, um die Gleichung für die Bahn des Scheitelpunkts und somit auch aller übrigen Punkte in der Ebene (wovon nur jede ihren eigenen neuen Coordinaten-Anfang bekommt) auszudrücken, welche einem angenommenen $W$ entspricht.

Man erhält auf diese Weise das System

$$\left.\begin{aligned} x &= \sqrt{2} \,.\, e \sin (\tfrac{1}{2} W + 45^\circ) \sin (\tfrac{1}{2} W + w) \\ y &= \sqrt{2} \,.\, e \cos (\tfrac{1}{2} W + 45^\circ) \cos (\tfrac{1}{2} W + w) \end{aligned}\right\} (I)$$

$$\frac{x^2}{2e^2 \sin(\tfrac{1}{2} W + 45^\circ)^2} + \frac{y^2}{2e^2 \cos(\tfrac{1}{2} W + 45^\circ)^2} = 1$$

wobei sich von selbst versteht, dafs unter $\sqrt{2}$ immer nur die positive Zahl 2 sin 45° zu verstehen ist.

## §. 4.

Die Ellipse, in welcher sich in diesem Fall der Punkt bewegt, hängt also ihrer Gröfse nach nur von $e$, ihrer Form nach nur von $W$ d. h. von der bleibenden gegenseitigen Stellung der beiden Kreise ab. Diese Ellipse geht über

für $W=0$ in einen Kreis vom Halbmesser $e$

» $W=90^\circ$ in eine horizontale Gerade von d. Länge $2\sqrt{2}.e$

» $W=180^\circ$ wieder in einen Kreis vom Halbmesser $e$

» $W=270^\circ$ in eine verticale Gerade von d. Länge $2\sqrt{2}.e$

1) Nach den bekannten Formeln

$$\cos x + \sin x = \cos x - \cos(90 + x) = 2 \sin 45^\circ \sin (\tfrac{1}{2} x + 45^\circ)$$
$$\cos x - \sin x = \cos x + \cos(90 + x) = 2 \cos 45^\circ \cos (\tfrac{1}{2} x + 45^\circ)$$

Für eine *beliebig vorgegebene* Form der Ellipse wird man nur das Verhältniſs der beiden Axen durch den Zahlenwerth von tang $(\frac{1}{2} W + 45^\circ)$ darzustellen und $W$ darnach zu berechnen haben.

Aber auch der *Sinn der Bewegung* des Punktes in seiner Bahn ist bloſs von $W$ abhängig. Bezeichnet man nämlich den Bogen der Ellipse, von seinem Durchschnitt mit der positiven Ordinaten-Axe aus gezählt, mit $s$, so wird nach dem Obigen die Bewegung *rechtläufig* genannt werden müssen, wenn $\partial s$ und $\partial w$ einerlei Zeichen haben, oder wenn der Quotient $\frac{\partial s}{\partial w}$ positiv ist. Für $\partial s$ aber kann man $\frac{\partial x}{y} N$ schreiben, wobei $N$ die stets positiv bleibende Normale bedeutet. Demnach richtet sich das Zeichen von $\frac{\partial s}{\partial w}$ nach dem Zeichen von $\frac{\partial x}{y \partial w}$. Letzterer Ausdruck ist aber nach den Formeln (I) immer $=$ tang $(\frac{1}{2} W + 45^\circ)$,

Demnach findet eine *rechtläufige* Bewegung des Punktes in der Ellipse statt

$$\text{von } \tfrac{1}{2} W = 315^\circ \text{ bis } \tfrac{1}{2} W = 45^\circ,$$
$$\text{und von } \tfrac{1}{2} W = 135^\circ \text{ bis } \tfrac{1}{2} W = 225^\circ$$

d. h. von

$$W = 270^\circ \text{ bis } W = 90^\circ$$

und eine *rückläufige* Bewegung

$$\text{von } \tfrac{1}{2} W = \ \ 45^\circ \text{ bis } \tfrac{1}{2} W = 135^\circ$$
$$\text{und von } \tfrac{1}{2} W = 225^\circ \text{ bis } \tfrac{1}{2} W = 315^\circ$$

d. h. von

$$W = 90^\circ \text{ bis } W = 270^\circ$$

Man hat also, nun Beides zusammengenommen, für $W = 0$ einen *rechtläufigen* Kreis. Darauf folgen bei wachsendem $W$ *rechtläufige* breite Ellipsen, deren Vertical-Axe sich stets verkürzt, bis sie für $W = 90^\circ$ in eine horizontale Gerade übergehen. Von da an folgen dann *rückläufige* breite Ellipsen, deren breite Vertical-Axe stets wächst, bis sie bei $W = 180^\circ$ in einen *rückläufigen* Kreis übergehen. Jetzt folgen *rückläufige* hohe Ellipsen mit stets sich verlängernder Vertical-Axe, welche endlich bei $W = 270^\circ$ in eine

verticale Gerade übergehen. Von hier an bis $W = 360°$ folgen endlich wieder *rechtläufige* hohe Ellipsen mit abnehmender Vertical-Axe, die bei $W = 360°$ selbst, sich zu dem rechtsläufigen Kreis abrunden, wovon ausgegangen war.

§. 5.

Auf ganz ähnliche Weise hat man für den *zweiten Fall* wo der rechtsliegende Kreis rechtläufig bleibt, der linksliegende aber rückläufig ist, die Bewegung des Punktes zu entwickeln.

Hier bekommt nämlich in dem Ausdruck von $x_1$ das veränderliche Glied $e \sin w$ das entgegengesetzte Zeichen, so dafs in (2) zu setzen ist

$$x_1 = -a - e \sin w + b \quad (5)$$

während die drei übrigen in (2) unverändert bleiben.

Bei der Substitution in (1) ändern sich also die beiden ersten Gleichungen in (3) indem sie nun werden

$$\left.\begin{aligned} \frac{x_1 + x_2}{2} &= \frac{e}{2}[-\sin w + \sin(W + w)] \\ &= e \sin \tfrac{1}{2} W \cos(\tfrac{1}{2} W + w) \\ \frac{x_1 - x_2}{2} &= \frac{e}{2}[-\sin w - \sin(W + w)] - a + b \\ &= -e \cos \tfrac{1}{2} W \sin(\tfrac{1}{2} W + w) - a + b \end{aligned}\right\} (6)$$

während die beiden letzten Gleichungen von (3) ungeändert bleiben.

Verrichtet man damit nun dieselben Substitutionen und Zusammenziehungen wie in §. 3, so entspringt für diesen Fall das Gleichungs-System

$$\left.\begin{aligned} x &= \sqrt{2} \,.\, e \sin \tfrac{1}{2} W \sin(\tfrac{1}{2} W + w + 45°) \\ y &= \sqrt{2} \,.\, e \cos \tfrac{1}{2} W \cos(\tfrac{1}{2} W + w + 45°) \end{aligned}\right\} (II)$$

$$\frac{x^2}{2e^2 \sin \frac{1}{2} W^2} + \frac{y^2}{2e^2 \cos \frac{1}{2} W^2} = 1$$

Es ist also hier das Axenverhältnifs der Ellipsen durch den Zahlenwerth von $\operatorname{tg} \frac{1}{2} W$ ausgedrückt.

§. 6.

Eine Vergleichung der beiden Systeme (I) und (II) anzustellen, beziffere man sowohl die constanten $W$ als die

veränderlichen $w$ nach diesen beiden Fällen. Man hat dann für Zurückführung der Fälle auf einander die beiden Gleichungen

$$\tfrac{1}{2} W_2 = \tfrac{1}{2} W_1 + 45^0 \text{ und}$$
$$\tfrac{1}{2} W_2 + w_2 + 45 = \tfrac{1}{2} W_1 + w_1,$$

Man übersieht also unmittelbar, dafs um *identische Ellipsen* zu erhalten, man nur $W_2 = W_1 + 90^0$ zu machen habe, und dafs um den bewegten Punkt auch *an demselben Ort* zu erhalten, noch *überdiefs* $w_2 = w_1 - 90^0$ zu machen sey. Hieraus folgt, dafs $W_2 + w_2 = W_1 + w_1$ seyn mufs d. h. dafs man in beiden Fällen den Hauptradius des rechtsliegenden Kreises um einen gleichen Winkel von dem Parallelismus mit der positiven Ordinaten-Axe weggedreht haben mufs, wenn man denselben Ort des bewegten Punktes in beiden Fällen erhalten will.

Der geometrische Grund dieses Satzes ist evident. Ist nämlich durch einen Winkel $w_1$ des ersten Falls der Punkt an einen bestimmten Ort gebracht, und macht also der Hauptradius des linksliegenden Kreises mit der Parallele der positiven Ordinaten-Axe den positiven Winkel $w_1$, so ist der Winkel zwischen dem zum Berührungspunkt mit der linken Kathete gezogenen Halbmesser des excentrischen Kreises und dem Hauptradius $= w_1 - 45^0$. Da nun aber der excentrische Kreis durch den Hauptradius und seine Verlängerung symmetrisch theilbar ist; so mufs es auf seiner Peripherie einen zweiten Punkt geben, dessen Halbmesser gleichfalls um $w_1 - 45^0$ vom Hauptradius, aber nach der entgegengesetzten Seite, entfernt liegt, und der durch gehörige Umdrehung gleichfalls Berührungspunkt an *derselben* Geraden werden *kann*. Dieser zweite Berührungspunkt liegt also im Sinn der positiven $w$ um $2w_1 - 90^0$ entfernt vom erstern. Will man ihn also mit dem erstern vertauschen, so mufs man nicht nur $w_1$, sondern noch weiter $w_1 - 90^0$ d. h. $w_2$ *zurück*drehen.

§. 7.

Die Untersuchung über die Form der Ellipsen und über den Sinn der Bewegung in ihnen geht nun in diesem zwei-

ten Fall denselben Weg wie §. 4. Man erkennt, dafs die Form nur von der Gröfse des constanten Winkels $W$ abhängt, und dafs, da auch hier der Sinn der Bewegung von dem *Zeichen* des Ausdrucks $\frac{\delta x}{y \delta w}$ bestimmt wird, und dieser Ausdruck nach den Formeln (II) immer $= \operatorname{tg} \frac{1}{2} W$ ist, *rechtläufige* Bewegung stattfindet

von $\frac{1}{2} W = 0$ bis $\frac{1}{2} W = 90^0$ und von $\frac{1}{2} W = 180^0$ bis $\frac{1}{2} W = 270^0$

d. h. von $W = 0$ bis $W = 180^0$,

*rückläufige* Bewegung dagegen

von $\frac{1}{2} W = 90^0$ bis $\frac{1}{2} W = 180^0$ und von $\frac{1}{2} W = 270^0$ bis $\frac{1}{2} W 360^0$

d. h. von $W = 180^0$ bis $W = 360^0$

Demnach hat man in diesem zweiten Fall

Bei $W = 0$ eine verticale Gerade von der Länge $2\sqrt{2}.e$

Darauf folgen dann *rechtläufige* hohe Ellipsen, deren Vertical-Axe abnimmt, bis sie

bei $W = 90^0$ in einen *rechtläufigen* Kreis vom Halbmesser $e$ übergehen. Darauf folgen dann wieder *rechtläufige* breite Ellipsen mit stets abnehmender Vertical-Axe bis am Ende

bei $W = 180^0$ eine horizontale Gerade von der Länge $2\sqrt{2}.e$ beschrieben wird. Die hierauf folgenden breiten Ellipsen mit stets wachsender Vertical-Axe sind dann *rückläufig* bis sie

bei $W = 270^0$ in den *rückläufigen* Kreis vom Halbmesser $e$ übergehen, welchem dann wieder gleichfalls *rückläufige* hohe Ellipsen folgen, die endlich

bei $W = 360$ wieder die verticale Gerade darstellen, von welcher ausgegangen war.

Die ganze Periode der Bewegungen folgt also hier in derselben Reihenfolge wie im ersten Fall, nur dafs die zugehörigen $W$ hier um einen Quadranten höher zu setzen sind.

## §. 8.

Es ist schon am Ende des §. 2 bemerkt worden, dafs die beiden bisher betrachteten Fälle genügen, um alle möglichen Bewegungen zu untersuchen. Dieses leuchtet jetzt

noch deutlicher ein, wenn man erwägt, dafs ein *Umkehren* der rechtläufigen Bewegung der Kreise in die rückläufige (d. h. also im ersten Fall die Annahme rückläufiger Bewegung in beiden Kreisen, und im zweiten Fall die Annahme rückläufiger Bewegung im rechtsliegenden und rechtläufiger Bewegung im linksliegenden) überall nur eine *Rückkehr* des bewegten Punkts in der Bahn zur Folge haben kann. Die Bedeutung des $W$ ändert sich nämlich durch diese Annahme nicht, also ändert sich auch nicht das Zeichen von $\operatorname{tg}(\frac{1}{2}W + 45^0)$ im §. 4 und $\operatorname{tg}\frac{1}{2}W$ im §. 7, also auch nicht das Zeichen von $\frac{\partial x}{y\partial w}$ und $\frac{\partial s}{\partial w}$; $\partial s$ mufs also mit $\partial w$ *zugleich* sein Zeichen ändern.

Demnach steht durch das Bisherige fest, dafs man durch zwei gleiche excentrische Kreise auf *zwei verschiedene Weisen* einem Punkte alle die Bewegungen ertheilen kann, welche man *jedem einzelnen Aetherpartikelchen* in einem polarisirten Lichtstrahl zuschreibt.

§. 9.

Es kommt nun aber darauf an, eine *Reihe solcher Punkte*, die einen Lichtstrahl vorstellen sollen, in angemessene Bewegungen zu versetzen. Zu dem Ende lege man den auf einander folgenden Punkten, aufser den bisherigen Coordinaten $x$ und $y$, noch die dritten Coordinaten $z$ bei, die man sich *positiv wachsend* denke, wenn der Punkt sich von der ursprünglichen, schon durch das obige »rechts und links« charakterisirten Stellung des Beobachters *entfernt*.

Es müssen sodann die positiven oder negativen Veränderungen $u$, welche die bisherigen, bei $z = 0$ geltenden $w$ erleiden, wenn man von dem bisher allein betrachteten einzelnen Punkt auf die folgenden übergeht, den $z$ proportional seyn, und zwar so, dafs man, für die angenommene Wellenlänge $= l$, hat $u = \frac{2\pi z}{l}$ oder $u = -\frac{2\pi z}{l}$. Diesen Zweck erreicht man, wenn man horizontale gerade Kreiscylinder mit dem Halbmesser $e$ beschreibt, sodann um dieselben je eine Schraubenlinie (*helix*) legt, deren Gleichungen sind:

$$\xi = \pm e \sin \frac{2\pi z}{l}$$

$$\eta = \quad e \cos \frac{2\pi z}{l},$$

endlich dann noch die bewegenden Kreise vom Halbmesser *R* sich selbst parallel mit ihren Mittelpunkten in diesen Schraubenlinien fortbewegt.

Hier ist nun zuerst die Duplicität des Zeichens durch die Unterscheidung von rechten und linken (oder rechtsgewundenen und linksgewundenen) Schrauben festzustellen. Wir nennen also, folgend dem allgemeinen Sprachgebrauch der Techniker, *rechte* (oder rechtsgewundene) Schraube eine solche, deren Gänge, wenn sie vertical steht, dem *von aufsen* sie betrachtenden Beobachter von links zu rechts *aufsteigen*, oder mit andern Worten, in welchen ein Punkt von der nach Osten liegenden Cylinderseite zu der nach Westen liegenden durch *Norden* aufsteigt [1]). Demnach gilt bei dem obigen $\xi$ das obere Zeichen für eine rechte und das untere für eine linke Schraubenlinie.

Die *krumme Oberfläche* der Schraube selbst, welche durch parallele Fortbewegung des Kreises vom Halbmesser *R* entsteht, ist dann in Folge der Gleichung $(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 = R^2$ auszudrücken

für die *rechte Schraube* durch

$$x^2 + y^2 - 2xe \sin \frac{2\pi z}{l} - 2ye \cos \frac{2\pi z}{l} = R^2 - e^2 \quad (7)$$

für die *linke Schraube* durch

$$x^2 + y^2 + 2xe \sin \frac{2\pi z}{l} - 2ye \cos \frac{2\pi z}{l} = R^2 - e^2 \quad (8).$$

1) Dieser uralte Sprachgebrauch aller Techniker ist auch von Linné *Philos. botan.*, *Stockholm* 1757 *p.* 39) in die wissenschaftliche Terminologie aufgenommen, mit den Worten: *ascendens . . . sinistrorsum secundum solem . . . dextrorsum contra solem*, und scheint hier unverändert beibehalten, bis 1827 De Candolle (dem wie es scheint auch manche Botaniker jetzt folgen) die Terminologie geradezu umkehrte, in den Worten: *on détermine cette direction en supposant qu'on est soi-même placé au centre de la spirale.*

Die *Durchschnitte* dieser krummen Fläche mit den coordinirten Ebenen $yz$ und $xz$ werden also (beide Schrauben zusammengenommen) ausgedrückt durch

$$\left.\begin{aligned} y^2 - 2ye\cos\frac{2\pi z}{l} &= R^2 - e^2 \\ x^2 \mp 2xe\sin\frac{2\pi z}{l} &= R^2 - e^2 \end{aligned}\right\} \quad (9).$$

Die Gleichungen für die Curven aber, welche auf den coordinirten Ebenen $yz$ und $xz$ entstehen, wenn man ein die krumme Oberfläche berührendes Perpendikel auf dieselben sich selbst parallel fortführt, erhält man mittelst Nullsetzung der partiellen Differentialquotienten $\frac{\delta x}{\delta y}$ und $\frac{\delta y}{\delta x}$ der Gleichungen (7) und (8), nämlich

$$\left.\begin{aligned} y &= \phantom{\pm} e\cos\frac{2\pi z}{l} \\ x &= \pm e\sin\frac{2\pi z}{l} \end{aligned}\right\} \quad (10).$$

Hieraus erhellt nun, dafs Schrauben, welche eine *continuirliche* gerade Linie in die oscillirende Bewegung des polarisirten Lichts versetzen sollen, sich nach Art der sogenannten gewundenen Säulen auf der Drehbank wohl etwa dadurch machen liefsen, dafs man dem Drehstahl eine nach den Gleichungen (10) gekrümmte Schneide doppelter Krümmung gäbe. Für die praktische Ausführung einer Maschine aber, wobei nur eine Reihe von auf der Wellenlänge $l$ gleichvertheilten einzelnen Punkten zu bewegen ist, bleibt es vorzuziehen, statt der Schraube selbst ein System von cylindrischen Scheiben zu setzen, deren Dicke dem Unterschied je zweier benachbarter $z$ gleich kommt, und deren Mittelpunkte in der obigen Schraubenlinie liegen, während die noch beliebig zu wählenden $R$ nur nach den Zwecken der Genauigkeit und Dauerhaftigkeit des Apparats zu bestimmen sind [1]).

1) Hr. Mechanikus Schubart, welcher 1855 die Schrauben zu meinem Modell sehr mühsam ausarbeitete, kam damals schon auf den Gedanken, Scheibensysteme dafür zu substituiren, und wir fanden dann auch

§. 10.

Um nun vermittelst zweier solcher Schrauben (oder dafür substituirter Scheibensysteme)

*die Polarisationsbewegungen*

so wie sie bei dem Licht vorausgesetzt werden, hervorzubringen, ist von den beiden eben beim Kreise betrachteten Fällen Anwendung zu machen.

Läfst man überall die Kreise, mit denen sich in den §§. 2 bis 8 beschäftigt wurde, für den Anfang der Wellenbewegung, $z=0$, gelten, und behält die obigen Bedeutungen für $w$ und $W$ in diesen *Anfangskreisen* bei, so hat man für die folgenden Punkte nur einer Veränderung dieser beiden Gröfsen, je nach den $z$ vorauszusetzen.

1) Bei *zwei congruenten rechtsgewundenen* Schrauben, welche sich in *demselben* Sinn umdrehen

hat man nun die $w$ auf *beiden* Seiten um $\frac{2\pi z}{l}$ zu *vermehren*, wenn das $z$ von 0 an bis $z$ angewachsen ist. Das $W$ aber bleibt bei jedem $z$ (jeder Scheibe) dasselbe.

Man hat demnach aus dem System (1) des §. 3. für die krumme Linie, worin sich sämmtliche Punkte befinden, die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} x &= \sqrt{2}\,.\,e \sin\left(\tfrac{1}{2}W+45^{\circ}\right)\sin\left(\tfrac{1}{2}W+w+\frac{2\pi z}{l}\right) \\ y &= \sqrt{2}\,.\,e \cos\left(\tfrac{1}{2}W+45^{\circ}\right)\cos\left(\tfrac{1}{2}W+w+\frac{2\pi z}{l}\right) \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

aus welchen sich mit dem $w$ *zugleich* das $z$ wie oben eliminirt, so dafs

$$\frac{x^2}{2e^2\sin\left(\frac{1}{2}W+45^{\circ}\right)^2}+\frac{y^2}{2e^2\cos\left(\frac{1}{2}W+45\right)^2}=1 \quad (12)$$

ganz unverändert bleibt.

bald eine sichere Methode, dergleichen genau congruent oder genau symmetrisch zu construiren. — Dem Ansehen der Abbildung nach zu urtheilen, haben unsere Systeme die gröfste Aehnlichkeit mit der zwei Jahre später durch diese Annal. Bd. 100, S. 585 uns bekannt gewordenen Einrichtung von Lissajous.

Diefs zeigt nun, dafs sich alle Bahnen als identische Ellipsen auf die Ebene $xy$ projiciren, oder mit andern Worten, dafs die durch die Gleichungen (11) ausgedrückte krumme Linie doppelter Krümmung eine *Spirale* um einen geraden elliptischen Cylinder darstellt, wobei zum Ueberflufs noch bemerkt werden mag, dafs in den Fällen, wo die Ellipsen in gerade Linien übergehen (bei geradliniger Polarisation) diese Spirale in eine ebene Wellenlinie übergeht, was aber der Allgemeinheit nicht schadet.

Es fragt sich also nun zunächst, ob diese Spirale eine rechts- oder linksgewundene sey? Diefs zu entscheiden, denke man durch einen Punkt derselben, die Elemente $\partial s$ in der Bahn des bewegten Punkts, und $\partial z$ parallel der Axe nach ihren oben schon bestimmten positiven Richtungen gelegt; so wird das Element der Spirale $\partial S$, gleichfalls positiv gezählt, wo eine Entfernung vom Anfangspunkt ausgedrückt werden soll, nur dann *zwischen* dieselben fallen, oder mit andern Worten, so wird der Winkel vom positiven $\partial s$ bis zum positiven $\partial S$ nur dann spitz seyn, wenn die Spirale rechtsgewunden ist, stumpf aber, wenn sie linksgewunden ist. Die Cotangente dieses Winkels wird aber durch $\frac{\partial s}{\partial z}$ ausgedrückt. Es liegt also die Entscheidung in dem Zeichen dieses Ausdrucks oder (wie §. 4) im Zeichen des Ausdrucks $\frac{\partial x}{y \partial z}$, welches nach den Formeln (11) mit dem Zeichen von $\tang(\frac{1}{2}W + 45^\circ)$ identisch ist. Dieses, verglichen mit §. 4, zeigt also, dafs man

*a*) bei zwei *rechtläufigen rechtsgewundenen* Schrauben, rechtsgewundene und linksgewundene Spiralen zwischen denselben Gränzen erhält, zwischen welchen die Bahnen der einzelnen Punkte rechtsläufig oder rückläufig sind. Wenn dagegen

*b*) beide *rechtsgewundene* Schrauben *rückläufig* werden, die $w$ aller Punkte also durch die Drehung abnehmen, und letztere also in ihren nach *a*) beschriebenen Bahnen zurückkehren, die $\partial s$ und $\partial x$ also zugleich ihr

Zeichen ändern wie §. 8; so ändert sich doch das Zeichen der $\partial z$ von einer Bahn zur folgenden dabei nicht; $\frac{\partial x}{\partial z}$ ändert also sein Zeichen, und man findet am Ende, dafs man hier eine rechtsgewundene Spirale hat, wo vermöge der angenommenen $W$ die Punkte in der Bahn rückläufig, und eine linksgewundene, wo sie rechtläufig sind.

§. 11.

Werden nun

2) *zwei congruente linksgewundene* Schrauben in *demselben* Sinn umgedreht

so bleibt gleichfalls $W$ unverändert, die $w$ aber *vermindern* sich bei wachsendem $z$ auf beiden Seiten um $\frac{2\pi z}{l}$, man bekommt also nach dem System (I) des §. 3 die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} x &= \sqrt{2}\,.\,e \sin\left(\tfrac{1}{2} W + 45^0\right) \sin\left(\tfrac{1}{2} W + w - \frac{2\pi z}{l}\right) \\ y &= \sqrt{2}\,.\,e \cos\left(\tfrac{1}{2} W + 45^0\right) \cos\left(\tfrac{1}{2} W + w - \frac{2\pi z}{l}\right) \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

$$\frac{x^2}{2e^2 \sin\left(\frac{1}{2} W + 45^0\right)^2} + \frac{y^2}{2e^2 \cos\left(\frac{1}{2} W + 45^0\right)^2} = 1 \quad (14)$$

Die Punkte laufen also auch hier auf der Oberfläche eines geraden elliptischen Cylinders wie in §. 10, und es ist kein Unterschied als dafs das Zeichen von $\frac{\partial s}{\partial z}$ oder $\frac{\partial x}{y \partial z}$ das entgegengesetzte von dem wird, was in §. 10 galt. Man erhält also, im Verfolg der obigen Schlüsse,

a) bei zwei *rechtläufigen linksgewundenen* Schrauben rechtsgewundene Spiralen, da wo die Bahnen der einzelnen Punkte rückläufig sind, und linksgewundene, da wo die Punkte in der Bahn rechtläufig sind. Dagegen aber hat man

b) bei zwei *rückläufigen linksgewundenen* Schrauben, die rechtsgewundenen Spiralen bei den rechtläufigen Bahnen und die linksgewundenen bei den rückläufigen.

§. 12.

Werden nun aber zwei *symmetrische* Schrauben mit einander so verbunden, dafs sie sich mit gleicher Winkelgeschwindigkeit umdrehen, so mufs ein anderer Weg eingeschlagen werden, um zu den Polarisationsbewegungen zu gelangen.

Nach dem was am Ende des §. 2 bemerkt und §. 8 weiter ausgeführt wurde, ist es für die Untersuchung dabei gleichbedeutend, ob man die rechtsgewundene oder die linksgewundene als rechtsliegend betrachtet. Es mag also, zur bequemen Anknüpfung an das Obige vorausgesetzt werden, dafs die rechtsliegende auch die rechtsgewundene sey.

In den symmetrischen Schrauben werden nun die Hauptradien, welche bei dem Anfangskreis ($z = 0$) einen Winkel $W$ mit einander bilden, bei einem späteren $z$ den Winkel $W + \frac{4\pi z}{l}$ gegen einander machen. Wollte man also auch hier wie in §. 10 und 11 eine Bewegung in *demselben Sinn* bei beiden Schrauben voraussetzen, und demgemäfs in das System (I) des §. 3 substituiren, so würde man aus den Formeln, welche an die Stelle von (11) und (13) träten, weil die $W$ nun aufgehört hätten constant zu seyn, nicht das $z$ *zugleich* mit dem $w$ eliminiren können, demnach nicht, wie in den beiden früheren Fällen, dieselbe Ellipse für alle Bahnen, d. h. nicht eine Spirale auf einen geraden elliptischen Cylinder für den geometrischen Ort aller bewegten Punkte, kurz *nicht die Polarisationsbewegung* erhalten. Dagegen kommt man hier zum Zweck, wenn man

3) *zwei symmetrische* Schrauben sich im *entgegengesetzten Sinn* drehen läfst.

In diesem Fall bestimmt sich nach der Festsetzung des §. 2 das $W$ für einen späteren Kreis, für welchen $z$ gilt, dadurch, dafs man das bei $z = 0$ geltende $W$ vorerst um $\frac{2\pi z}{l}$ vermehrt, weil die rechtsliegende Schraube auch als rechtsgewundene vorausgesetzt ist, und sodann den Hauptradius dieses rechtsliegenden Kreises, und somit die ganze

rechtsliegende Schraube, wieder um $\frac{2\pi z}{l}$ zurückdreht, damit der in der linksliegenden linksgewundenen Schraube um $\frac{2\pi z}{l}$ nach links gerückte Hauptradius wieder zum Parallelismus mit der positiven Ordinaten-Axe zurückkehre. Demnach heben sich die beiden $\frac{2\pi z}{l}$ um welche die Hauptradien auseinander gerückt sind, in den $W$ wieder vollständig auf. Man behält also ein constantes $W$ und kann nach dem System (II) des §. 5 ansetzen

$$\left.\begin{aligned} x &= \sqrt{2}\,.\,e \sin \tfrac{1}{2} W \sin\left(\tfrac{1}{2} W + w + 45^0 + \frac{2\pi z}{l}\right) \\ y &= \sqrt{2}\,.\,e \cos \tfrac{1}{2} W \cos\left(\tfrac{1}{2} W + w + 45^0 + \frac{2\pi z}{l}\right) \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

$$\frac{x^2}{2e^2 \sin\tfrac{1}{2} W^2} + \frac{y^2}{2e^2 \cos\tfrac{1}{2} W^2} = 1 \quad (16)$$

Die Gestalt der Bahnen, in welchen sich die einzelnen Punkte bewegen und ihr Rechtlaufen oder Rücklaufen in denselben erkennt man dann unmittelbar durch den §. 7. Sie folgen demnach ganz dem Zeichen von $\operatorname{tg} \frac{1}{2} W$ und fallen zusammen mit denen, die in §. 10 und 11 für zwei congruente Schrauben aufgefunden sind, wenn die in §. 6 aufgeführten Bedingungen erfüllt werden.

Was sodann die *Spiralen* betrifft, in welchen auf dem geraden elliptischen Cylinder die bewegten Punkte liegen, so werden sie wieder nach dem Zeichen von $\frac{\delta x}{y \delta z} = \operatorname{tg} \frac{1}{2} W$ rechts- oder linksgewunden seyn.

*a*) Wenn also die *rechtsliegende rechtsgewundene* Schraube auch *rechtläufig* ist, und die linksliegende linksgewundene dagegen rückläufig, so erhält man rechtläufige Bahnen verbunden mit rechtsgewundenen Spiralen, rückläufige Bahnen verbunden mit linksgewundenen.

*b*) Wird die Bewegung aber umgekehrt, welches so viel ist, als ob eine *rechtsliegende linksgewundene* Schraube *rechtläufig* wäre, und dagegen die linksliegende rechtsgewundene rückläufig, so ändern sich die Richtungen

der Bahnen nach §. 8; die Windung der Spiralen bleibt aber unverändert dieselbe wie bei *a*), indem die $x$ und $z$ zugleich ihr Zeichen ändern, und man hat also rückläufige Bahnen verbunden mit rechtsgewundenen Spiralen und rechtläufige Bahnen mit linksgewundenen Spiralen.

Zu demselben Resultate würde man auch gelangen, wenn man vornherein zur rechtsliegenden Schrauhe eine linksgewundene gewählt hätte. Es würde dann nur in den Gleichungen (15) $-\frac{2\pi z}{l}$ an die Stelle von $+\frac{2\pi z}{l}$ zu schreiben seyn.

§. 13.

Nachdem in den vorigen Paragraphen festgestellt ist, dafs sich durch Zusammensetzung der Bewegungen *congruenter* sowohl als *symmetrischer* Schrauben alle Arten von Polarisationsbewegungen hervorbringen lassen, und zwar jede auf mehrere Weise, bleibt noch übrig die *Projectionen* der dabei vorkommenden Spiralen auf die Ebenen $yz$ und $xz$ etwas näher zu betrachten.

Dabei ist auszugehen von den Gleichungen (11), (13) und (15), die man mit Rücksicht auf die Bemerkung am Ende des vorigen §. nunmehr so schreiben kann:

Für zwei *congruente* gleichlaufend sich drehende Schrauben:

$$\left.\begin{array}{l} x = \sqrt{2}\,.\,e \sin\left(\tfrac{1}{2}W + 45^0\right) \sin\left(\tfrac{1}{2}W + w \pm \frac{2\pi z}{l}\right) \\ y = \sqrt{2}\,.\,e \cos\left(\tfrac{1}{2}W + 45^0\right) \cos\left(\tfrac{1}{2}W + w \pm \frac{2\pi z}{l}\right) \end{array}\right\} \quad (17)$$

wobei das obere Zeichen für rechtsgewundene, das untere für linksgewundene gilt;

für zwei *symmetrische* entgegengesetzt sich drehende Schrauben

$$\left.\begin{array}{l} x = \sqrt{2}\,.\,e \sin\tfrac{1}{2}W \sin\left(\tfrac{1}{2}W + w + 45^0 \pm \frac{2\pi z}{l}\right) \\ y = \sqrt{2}\,.\,e \cos\tfrac{1}{2}W \cos\left(\tfrac{1}{2}W + w + 45^0 \pm \frac{2\pi z}{l}\right) \end{array}\right\} \quad (18).$$

wo das obere Zeichen gilt, wenn die rechtsgewundene Schraube nach der positiven Seite der Abscissenlinie hin liegt, das untere für den entgegengesetzten Fall.

Man übersieht aus diesen Gleichungen dann gleich, dafs die Projectionen Wellenlinien sind, deren Excursionsweiten übereinstimmen mit den Halbaxen der Ellipsen, welche den verschiedenen $W$ entsprechen, und dafs bei den geradlinigen Polarisationen, welche in beiden Systemen entstehen können, die eine Projection in eine gerade Linie übergeht, während die andere ihre gröfste Excursionsweite $(=\sqrt{2}\,.\,e)$ erhält.

Ferner übersieht man leicht, dafs diese Wellenlinien *laufenden Wellen* angehören, deren Knotenpunkte also bei der Drehung der Schrauben längs der Axe der $z$ fortlaufen, und jedesmal in der zweiten Projection die gröfste Excursionsweite neben sich haben; so dafs die Knotenpunkte beider Projectionen um $\frac{1}{4}l$ von einander liegen.

So hat man z. B. aus den Gleichungen (17) für den Fall der rechtsgewundenen congruenten Schrauben

das gröfste $x$ neben $y=0$

$$\text{für } \tfrac{1}{2}W+w+\frac{2\pi z}{l}=90^{\circ} \text{ oder } =270^{\circ}$$

$$\text{d. h. für } z=\tfrac{1}{4}l-\frac{lW}{4\pi}-\frac{lw}{2\pi} \text{ oder } =\tfrac{3}{4}l-\frac{lW}{4\pi}-\frac{lw}{2\pi}$$

oder allgemein, da nach jeder Wellenlänge dasselbe wiederkehrt

$$\text{für } z=\frac{2n+1}{4}l-\frac{lW}{4\pi}-\frac{lw}{2\pi}$$

eine Vermehrung des $w$ hat also eine Verminderung des $z$ zur Folge, d. h. die Wellen laufen in diesem Fall, beim Vorwärtsdrehen der Schrauben, rückwärts gegen den Anfang der Abscissen zu und umgekehrt.

Entstände nun neben dieser Polarisationswelle eine *zweite* durch zwei symmetrische Schrauben in dem ersten Fall der Formel (18)

so wäre $y = 0$

$$\text{für } \tfrac{1}{2}W + 45'' + w + \frac{2\pi z}{l} = 90° \text{ oder } = 270°$$

$$\text{d. h. für } z = \tfrac{1}{8}l - \frac{lW}{4\pi} - \frac{lw}{2\pi} \text{ oder } = \tfrac{5}{8}l - \frac{lW}{4\pi} - \frac{lw}{2\pi}$$

$$\text{allgemein für } z = \frac{4n+1}{8}l - \frac{lW}{4\pi} - \frac{lw}{2\pi}.$$

Auch hier also laufen die Wellen der Projectionen rückwärts gegen den Anfangspunkt der Abscissen, und wenn beide Wellensysteme mit gleichem $W$ gebildet sind, so ist in der Projection auf $yz$ der constante Abstand ihrer Knotenpunkte $= \tfrac{1}{2}l$, dergestalt, daſs derjenige der zweiten Welle immer um so viel dem Anfange der Coordinaten näher liegt.

§. 14.

Es bleibt nun noch übrig die

*zweite Wellenbewegung*

zu untersuchen, welche, im Obigen schon angedeutet, *keine Polarisationsbewegung*, derselben aber nahe verwandt ist, weil sie auch aus der Bewegung congruenter oder symmetrischer Schrauben entsteht, wenn erstere entgegengesetzt oder letzterer gleichläufig sich drehen.

Bezeichnet man hier wie früher mit $W$ und $w$ die oben definirten Winkel der ersten Kreise, deren Ebenen mit der Ebene $xy$ für $z = 0$ zusammenfallen, so setze man

1) bei zwei rechtsgewundenen Schrauben, die sich im entgegengesetzten Sinne drehen

einstweilen wieder voraus, dass die rechtsliegende auch rechtläufig sey. Für die Anfangskreise sind dann unmittelbar die Gleichungen (II) des §. 3 zu nehmen, für die späteren Durchschnitte (Scheiben) der beiden Schrauben aber, die $W$ und $w$ nach dem $z$ zu modificiren.

Die Hauptradien der Anfangskreise sind nun (bei $z = 0$) um $W$ gegen einander geneigt, wenn der Hauptradius des linksliegenden Kreises mit dem positiven Theil der Ordinaten-Axe parallel ist. Für einen beliebigen Kreis der einem beliebigen $z$ angehört wird alsdann, weil die Schrau-

‑n beide als rechtsgewunden vorausgesetzt werden, die auptradien im Sinn der rechtsläufigen Drehung um $\frac{2\pi z}{l}$ r denen der Anfangskreise voraus. Damit also der Hauptdius des linksliegenden folgenden Kreises in die Lage s Hauptradius des linksliegenden Anfangskreises zurückführt werde, mufs, weil entgegengesetzter Lauf stattfint, der rechtsliegende noch um $\frac{2\pi z}{l}$ weiter vorwärts geeht werden. Dadurch tritt an die Stelle der frühern $W$ nmehr $W + \frac{4\pi z}{l}$. Sind aber die Anfangskreise um $w$ s der Anfangslage herausgedreht, so sind die späteren reise erst um $w - \frac{2\pi z}{l}$ aus derselben heraus. Man hat so durch Substitution in das System (II) des §. 5, indem ch die $\frac{2\pi z}{l}$ neben den $\frac{1}{2}W$ und $w$ gegen einander aufhen, für die Curve doppelter Krümmung, worin die einlnen Punkte sich bewegen, die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} x &= \sqrt{2}\, e \sin\left(\tfrac{1}{2}W + \tfrac{2\pi z}{l}\right)\sin\left(\tfrac{1}{2}W + w + 45^\circ\right) \\ y &= \sqrt{2}\, e \cos\left(\tfrac{1}{2}W + \tfrac{2\pi z}{l}\right)\cos\left(\tfrac{1}{2}W + w + 45^\circ\right) \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

ie Elimination von $w$ giebt hier die Gleichung

$$\frac{x^2}{2e^2 \sin\left(\frac{1}{2}W + \frac{2\pi z}{l}\right)^2} + \frac{y^2}{2e^2 \cos\left(\frac{1}{2}W + \frac{2\pi z}{l}\right)^2} = 1 \quad (20),$$

oraus man erkennt, dafs die Punkte sich auf einer krumen Fläche bewegen, die lauter *elliptische Durchschnitte* nkrecht zur Schrauben-Axe hat, für jedes $z$ aber eine *ndere Ellipse* giebt.

Durch Elimination von $z$ aber erhält man aus (19) die leichung

$$\frac{x^2}{2e^2 \sin\left(\frac{1}{2}W + w + 45^\circ\right)^2} + \frac{y^2}{2e^2 \cos\left(\frac{1}{2}W + w + 45^\circ\right)^2} = 1 \quad (21)$$

elche anzeigt, dafs die Projectionen sämmtlicher Punkte

auf die Ebene $xy$ eine sich während der Drehung stets verändernde Ellipse giebt.

Um die Beschaffenheit dieser neuen Bewegungsfläche, welche sich also in der Projection auf $xy$ als einen geraden mit der Drehung stets *veränderlichen* elliptischen Cylinder darstellt, und des Laufs der Punkte in ihr näher zu untersuchen, gehe man

*A.* von der Gleichung (21) aus. Man erkennt dann, daſs die veränderliche Ellipse der Projection auf $xy$

*a*) in eine verticale gerade Linie übergeht für

$$\tfrac{1}{2}W + w + 45^\circ = 360^\circ \text{ oder } 180^\circ$$

d. h. für $w = 315^\circ - \tfrac{1}{2}W$ und $135^\circ - \tfrac{1}{2}W$

*b*) in einen Kreis für

$$\tfrac{1}{2}W + w + 45^\circ = 45^\circ \text{ oder } = 135^\circ \text{ oder } = 225^\circ \text{ oder } = 315^\circ$$

d. h. für $w = 360^\circ - \tfrac{1}{2}W;\ = 90^\circ - \tfrac{1}{2}W;\ = 180^\circ - \tfrac{1}{2}W;$
$= 270^\circ - \tfrac{1}{2}W.$

*c*) in eine horizontale gerade Linie für

$$\tfrac{1}{2}W + w + 45^\circ = 90^\circ \text{ oder } = 270^\circ$$

d. h. für $w = 45^\circ - \tfrac{1}{2}W$ und $225^\circ - \tfrac{1}{2}W$.

Die Punkte befinden sich also während *einer* Umdrehung in *achtfacher* Abwechselung; zweimal in der Lage der geradlinigen Polarisation, deren Schwingungen in einer verticalen Ebene mit der Excursionsweite $\sqrt{2}.e$ vorgehen, zweimal in der Lage der geradlinigen Polarisation mit horizontalen Schwingungen von derselben Excursionsweite, und viermal in der Lage, die sie bei der Kreispolarisation für den Halbmesser $e$ annehmen würden. Ueberdieſs sieht man leicht, daſs die Uebergänge zwischen diesen acht Projectionsformen durch Ellipsen geschehen, welche zwischen den Verticalen und ihren benachbarten Kreisen hoch, zwischen den horizontalen und ihren benachbarten Kreisen aber breit sind.

*B.* Sodann giebt die Gleichung (20) in Verbindung mit (19) weiteren Aufschluſs über die *Bahnen* der *einzelnen* Punkte in der Bewegungsfläche. Man sieht, daſs die

Beschaffenheit dieser Bahnen ganz von der Gröfse von $z$ abhängt. Die Bahn ist

*a*) eine verticale gerade Linie

$$\text{für } \tfrac{1}{2} W + \frac{2\pi z}{l} = 0^\circ \text{ oder } = 360^\circ \text{ und } = 180^\circ$$

$$\text{d. h. für } z = l - \frac{lW}{4\pi} \text{ und } = \tfrac{1}{2} l - \frac{lW}{4\pi}$$

*b*) ein Kreis

$$\text{für } \tfrac{1}{2} W + \frac{2\pi z}{l} = 45^\circ;\ = 135^\circ;\ = 225^\circ;\ = 315^\circ$$

$$\text{d h. für } z = \tfrac{1}{8} l - \frac{lW}{4\pi};\ = \tfrac{3}{8} l - \frac{lW}{4\pi};\ = \tfrac{5}{8} l - \frac{lW}{4\pi} = \tfrac{7}{8} l - \frac{lW}{4\pi}$$

*c*) eine horizontale Gerade

$$\text{für } \tfrac{1}{2} W + \frac{2\pi z}{l} = 90^\circ \text{ und } = 270^\circ$$

$$\text{d. h. für } z = \tfrac{1}{4} l - \frac{lW}{4\pi} \text{ und } = \tfrac{3}{4} l - \frac{lW}{4\pi}.$$

Es ist auch hier wie vorhin leicht zu übersehen, dafs der Uebergang zwischen diesen acht Hauptfällen der Punktbewegung durch Ellipsen gebildet wird, welche hoch oder breit sind, je nachdem sie den verticalen oder horizontalen Geraden benachbart sind.

*C.* Die beiden vorigen Sätze machen es nun wünschenswerth die in einer Wellenlänge mehrfach vorkommenden Bahnen gehörig von einander zu unterscheiden, und den im Wesentlichen willkührlichen Anfangspunkt einer Welle dann so zu bestimmen, dafs er einer bestimmten Bahn und einer bestimmten Lage des bewegten Punkts in ihr entspricht. Zu dem Ende nenne man für jedes angenommene $W$ diejenige verticale Bahn *erste Verticale*, welche das kleinste positive $z$ hat, und bestimme den *Anfang* einer Welle so, dafs in dieser ersten Verticale das $y$ seinen *gröfsten positiven* Werth hat für $x = 0$.

Da man nun immer $W < 360^\circ$ setzen kann, so wird man die erste Verticale im Allgemeinen bei $\tfrac{1}{2} W + \frac{2\pi z}{l} = 180^\circ$ d. h. bei $z = \tfrac{1}{2} l - \frac{lW}{4\pi}$ finden (wenn nämlich nicht

gerade $W = 0$, wo dann freilich $z = 0$ selbst der kleinste positive Werth von $z$ für die erste Verticale würde). Dann hat man für den Anfang der Welle, damit ein gröſstes *positives* $y$ entstehe, auch $\frac{1}{2} W + w + 45^{\circ} = 180^{\circ}$, d. h. $w = 135^{\circ} - \frac{1}{2} W$ zu setzen. Wäre z. B. $W = 90^{\circ}$, so hätte man die erste Verticale bei $z = \frac{3}{8} l$, und für den Anfang der Welle müſste man $w = 90^{\circ}$ setzen.

Es leuchtet von selbst ein, daſs man durch veränderte Annahme der $W$ die erste Verticale auf jedes beliebige $z$ *verlegen* kann. Sollte z. B. die erste Verticale bei $z = \frac{1}{8} l$ fallen, so müſste man $W = 4\pi \left(\frac{1}{2} - \frac{z}{l}\right) = 270^{\circ}$ setzen und die Welle anfangen lassen, wo $w = 0$

*D.* Die Projectionen der bewegten Punkte auf die Ebenen $yz$ und $xz$ sind nach (19) Wellenlinien, deren Ordinaten gegen die Abscissenlinie $z$ von $w$ abhängen, während ihre Excursionsweiten von $z$ selbst bestimmt werden. So findet sich z. B. für den nach $C$ bestimmten Anfang der Welle die positive Excursionsweite der $y = + \sqrt{2} . e$ bei $w = 135^{\circ} - \frac{1}{2} W$, die negative Excursionsweite $= - \sqrt{2}$ bei $w = 315^{\circ} - \frac{1}{2} W$, wogegen die Projection sämmtlicher Punkte auf $xy$ in eine verticale gerade Linie übergeht, und die Projection auf $xz$ mit der Axe des $z$ zusammenfällt. Für dieselben Werthe von $w$ hat man dagegen bei einem $z$, welches um $\frac{1}{8} l$ weiter vom Anfang liegt, in der Ebene $yz$ die gröſste Excursionsweite $= + e$, die kleinste $= - e$. Bei einem $z$, welches $\frac{1}{4} l$ vom Anfang liegt, findet man wieder für dieselben Werthe von $w$ in $yz$ beide Excursionsweiten $= 0$ und hat dagegen in $xz$ bei dem ersten Werthe von $w$ die Excursionsweite $+ \sqrt{2} . e$, bei dem zweiten $- \sqrt{2} . e$.

Man sieht nun leicht, daſs beide Projectionen auch unabhängig von $w$ d. h. *fortwährend in denselben Punkten* die Axe der $z$ schneiden. Bei der Projection auf $yz$ findet dieses statt

$$\text{für } \tfrac{1}{2} W + \frac{2\pi z}{l} = 90^{\circ} \text{ und } = 270^{\circ}$$

$$\text{d. h. für } z = \tfrac{1}{4} l - \frac{lW}{4\pi} \text{ und } = \tfrac{3}{4} l - \frac{lW}{4\pi}$$

Bei der Projection auf $xz$

$$\text{für } \tfrac{1}{2}W + \frac{2\pi z}{l} = 180^\circ \text{ und } = 360^\circ$$

$$\text{d. h. für } z = \tfrac{1}{2}l - \frac{lW}{4\pi} \text{ und } = l - \frac{lW}{4\pi}$$

Bei denjenigen Werthen von $z$, welche in der einen Projection einen Durchschnitt mit der Axe der $z$ geben, hat die andere Projection ihre gröfste Excursion.

Jede einzelne dieser beiden Projectionen stellt also das Bild von *stehenden Wellen* dar, deren Knotenpunkte um $\frac{1}{2}l$ von einander entfernt sind, während die übrigen Punkte auf beiden Seiten jedes Knotenpunkts nach verschiedenen Seiten schwingen und alle gleichzeitig in die gerade Linie zurücktreten. Dabei liegen die Knotenpunkte der einen Projection um $\frac{1}{4}l$ entfernt von denen der anderen.

Bei einer Aenderung von $W$ ändert sich endlich *nur die Lage* der Knotenpunkte auf der Axe der $z$, sonst bleibt alles ganz unverändert, so lange $l$ unverändert bleibt.

*E.* Der Lauf jedes Punktes in seiner Bahn ist nun ganz so wie in §. 4 durch das Zeichen des Ausdrucks $\frac{\partial z}{\partial w}$ oder $\frac{\partial x}{y\,\partial w}$, also durch partielle Differentirung der Gleichungen (19) zu entscheiden.

Man hat also rechtläufige oder rückläufige Bahnen je nachdem $\operatorname{tg}\left(\frac{1}{2}W + \frac{2\pi z}{l}\right)$ positiv oder negativ ist.

Demnach sind alle Bahnen von der ersten Verticale bis zur ersten Horizontale, d. h. nach der Festsetzung in *C*, im *ersten Viertel* der Wellenlänge *rechtläufig*, von da bis zur zweiten Verticale, d. h. im *zweiten Viertel* der Wellenlänge, *rückläufig*, und so fort wechselt der Lauf bei jedem Viertel.

*F.* Auf der *Oberfläche*, die bisher untersucht wurde, liegen die einzelnen Punkte nun in einer durch die Gleichungen (19) ausgedrückten *veränderlichen Spirale*, welche in den Fällen, wo die Projection auf $xy$ in gerade Linien übergeht, sich zu einer ebenen Wellenlinie verflacht.

Um zu untersuchen, wo diese Spirale rechts oder links

gewunden ist, mufs man, wie im §. 10, von dem Ausdruck, $\frac{\partial s}{\partial z}$ oder $\frac{\partial z}{y \partial z}$ ausgehen, dessen positives Zeichen das Rechtsgewundenseyn anzeigt. Es ist aber hier

$$\frac{\partial x}{y \partial z} = \operatorname{tang}\left(\tfrac{1}{2} W + w + 45^0\right)$$

und man hat also, wieder ausgehend vom Anfang der Welle, nach der Festsetzung in *C*, eine *rechtsgewundene* Spirale im *ersten* und *dritten* Viertel der *Weiterdrehung*, eine linksgewundene in den beiden anderen Vierteln. Dabei verflacht sich im ersten Viertel die rechtsgewundene Spirale zwischen erster Verticale und erster Horizontale allmählich zu einer ebenen Wellenlinie, erhebt sich dann wieder aus derselben zur linksgewundenen im zweiten Viertel u. s. w.

*G.* Schliefslich bleibt nur noch zu bemerken, dafs hier eben so wie oben §. 10 bei der Polarisationsbewegung, da wo ein *Rücklauf* der Punkte in ihren Bahnen eintritt, auch nun die Spiralen in das Symmetrische übergehen, so dafs man linksgewundene erhält wo in *F* rechtsgewundene waren und umgekehrt.

§. 15.

Die sieben Sätze *A* bis *G*, welche im vorigen §. aus den Gleichungen (19), (20) und (21) gefolgert sind, vermitteln nun die *Anschauung* der eigenthümlichen *krummen Fläche* auf welcher die Schwingungen der hier betrachteten *zweiten Wellenbewegung* vor sich gehen, wenn die *w* stetig wachsen, d. h. wenn die rechtsliegende Schraube auch rechtsläufig gedreht wird.

Um diese Anschauung festzustellen, denke man auf einer Wellenlänge sechszehn Punkte gleichmäfsig vertheilt, die von 0 bis 15 numerirt seyn mögen, so dafs 16 den Schlufs der ersten Welle, d. h. dem Anfang der folgenden Welle angehört. Man setze nun, um den nach *C* in §. 14 definirten Anfang einer Welle mit dem allgemeinen Anfang der Coordinaten zusammenfallen zu lassen, das willkührliche $W = 0$ und lasse die Bewegung beginnen wo $w = 315^0$. Dann liegen nach dem Obigen sämmtliche Punkte in der

Ebene $yz$ und ihre Projection bildet also darauf eine ebene Wellenlinie, in welcher 0 und 16 die Gipfel von Wellenlängen mit $\sqrt{2}.e$ Excursionsweite, 8 aber die Tiefe eines Thals von gleicher Excursionsweite, endlich 4 und 12 Knotenpunkte bilden. Die Zwischenpunkte 2 und 14 haben die Ordinaten $+e$ und dagegen 6 und 10 die Ordinaten $-e$. Die Projection auf $xz$ ist dabei durchweg eine gerade Linie.

Man denke nun diese Orte der Punkte in der Ebene $yz$ fixirt, während man das $w$ um 90° vergröfsert, so entsteht aus jener ersten Wellenlinie eine Gerade; dagegen sind nun sämmtliche Punkte in die Ebene $xz$ hinabgestiegen und bilden hier wieder eine Wellenlinie bei welcher 0, 8 und 16 in ihren Knotenpunkten sich befinden, während 4 den Gipfel eines Berges mit positiver Ordinate $x = +\sqrt{2}\,e$, 12 die Tiefe eines Thals mit $x = -\sqrt{2}\,e$ annimmt, die Punkte 2 und 6 die Ordinate $+e$, 10 und 14 aber die Ordinate $-e$ haben, so dafs diese vier letzterwähnten Punkte die der Länge nach gleichen Ordinaten haben wie vorher in der Ebene $yz$.

Der Uebergang von der früher fixirten Lage in $yz$ zu der jetzt eben aufgeführten in $xz$, welche von nun an auch fixirt gedacht werden soll, geschah nun bei 0 durch ein Absteigen parallel der Axe der $y$, bei 2 durch ein Vorwärtslaufen in einem Kreis, bei 4 durch ein Vorlaufen im Sinn der positiven $x$, bei 6 durch ein Rückwärtslaufen in einem Kreis, bei 8 durch ein Aufsteigen parallel der Axe der $y$, bei 10 durch Vorwärtslaufen im Kreis, bei 12 durch Rücklaufen im Sinn der negativen $x$, bei 14 endlich durch Rückwärtslaufen im Kreis.

Denkt man endlich eine der Ebene $xy$ parallele Ebene sich auf der Axe $z$ von 0 bis 16 stetig fortbewegend, und in ihr bei jeder ihrer Lagen eine vollständige Ellipse gezogen, deren Scheitel in den beiden vorher fixirt gedachten Wellenlinien liegen, so bildet der *Inbegriff* aller dieser *Ellipsen* die *krumme Oberfläche*, auf welcher diese zweite Bewegung vorgeht.

Man übersieht dann auch leicht, dafs die Oberfläche

vorerst aus zwei congruenten Hälften besteht, die beiderseits von Verticalen begränzt sind; jede Hälfte wieder aus zwei congruenten aber im Sinn der $z$ entgegengesetzt gestellten Vierteln, welche durch eine Horizontale getrennt sind; jedes Viertel wieder aus zwei congruenten Achteln, die von einer kreisförmigen Grundfläche aus nach entgegengesetzten Seiten sich ausdehnen, und deren durch $\frac{1}{4}l$ getrennte Firste rechte Winkel gegen einander bilden [1]).

Es verdient hier noch einmal als eine charakteristische Verschiedenheit zwischen dieser zweiten Wellenbewegung und der Polarisationsbewegung hervorgehoben zu werden, dafs die Abänderung der $W$ gar keine Aenderung der *Bewegungsfläche* mit sich bringt; denn da durch die Annahme eines beliebigen $W$ nur ein Abzug von $\frac{lW}{4\pi}$ an den $z$ bewirkt wird, so hat man genau dieselben Bewegungen wie vorher, nur an anderen Punkten der Axe der $z$.

## §. 16.

Setzt man nun statt der in §. 14 gemachten Annahme voraus, dafs

2) *zwei linksgewundene* Schrauben sich im *entgegengesetzten* Sinne drehen,

wobei man die rechtsliegende wieder als rechtläufig annehmen kann, so gelangt man zu den nöthigen Formeln ganz auf demselben Wege wie in §. 14, indem in der dortigen Ableitung nur $-\frac{2\pi z}{l}$ an die Stelle von $+\frac{2\pi z}{l}$ tritt, was auch ganz damit übereinstimmt, dafs eine Schraube in die symmetrische sich verwandelt, wenn die Coordinaten *einer* Axe alle ihr Zeichen ändern.

Man erhält auf diese Weise also die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} x &= \sqrt{2}\,.\,e\sin\left(\tfrac{1}{2}W - \tfrac{2\pi z}{l}\right)\sin\left(\tfrac{1}{2}W + w + 45^0\right) \\ y &= \sqrt{2}\,.\,e\cos\left(\tfrac{1}{2}W - \tfrac{2\pi z}{l}\right)\cos\left(\tfrac{1}{2}W + w + 45^0\right) \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

1) Hr. Dr. Fliedner, dem ich bei einem Besuche hieselbst diese Bewegungsfläche zeigte, bemerkte gleich die Aehnlichkeit, welche zwischen derselben und der in diesen Annal. Bd. 65, S. 120 bis 123 beschriebenen stattfindet.

$$\frac{x^2}{2e^2 \sin\left(\frac{1}{2}W - \frac{2\pi z}{l}\right)^2} + \frac{x^2}{2e^2 \cos\left(\frac{1}{2}W - \frac{2\pi z}{l}\right)^2} = 1 \qquad (23)$$

$$\frac{x^2}{2e^2 \sin(\frac{1}{2}W + w + 45^0)^2} + \frac{y^2}{2e^2 \cos(\frac{1}{2}W + w + 45^0)^2} = 1 \qquad (24)$$

Demnach hat man im Verfolg der Betrachtungen des §. 14.

A. Die Aenderungen der Projectionen auf die Ebene $xy$ in derselben Reihenfolge und in denselben Gränzen wie oben.

B. Die Bahnen, welche im Obigen betrachtet wurden, kommen auch hier vor, nur bei anderen $z$, also

*a.* Die verticale Gerade

$$\text{bei } z = \frac{lW}{4\pi} \text{ und } z = \tfrac{1}{2}l + \frac{lW}{4\pi}$$

*b.* Der Kreis

$$\text{bei } z = \tfrac{1}{8}l + \frac{lW}{4\pi} \text{ u. s. w.}$$

*c.* Die horizontale Gerade

$$\text{bei } z = \tfrac{1}{4}l + \frac{lW}{4\pi} \text{ u. s. w.}$$

Kurz die z, bei welchen hier dieselben Bahnen vorkommen, sind um $\frac{lW}{2\pi}$ gröfser als oben. Will man also die $z$ unverändert erhalten, so mufs man bei zwei linksgewundenen Schrauben $360^0 - W$ für das $W$ setzen, welches bei zwei rechtsgewundenen erforderlich war, um die verlangte Bahn zu geben.

*C.* Man wird auch hier, eben so wie oben, die einzelnen Bahnen von der *ersten Verticale* an zählen können, wo für ein angenommenes $W$ das Kleinste $z$ stattfindet, und eben so den *Anfang einer Welle* in die erste Verticale verlegen können; für letzteren also nur ein $w$ so zu bestimmen haben, wie es dem angenommenen $W$ entspricht, um ein positives gröfstes $y$ in der ersten Verticale zu erhalten.

Bei dem Uebergang von einer Bahn in die andere hat man dann die $W$ so viel zu vermindern oder zu vermeh-

ren, als man sie in §. 14 zu vermehren oder zu vermindern hatte. Auch wird die *Verlegung* der ersten Verticale auf ein *bestimmtes* $z$ sich eben so bewirken lassen wie §. 14.

*D.* Die Projectionen auf $yz$ und $xz$ fallen dann, vorbehaltlich nur der gehörigen Modification der $W$ und $w$ für den Anfang, genau eben so aus wie §. 14.

*E.* Aus denselben Gründen wie oben, bleiben denn die Bahnen auch hier im ersten Viertel der Wellenlänge rechtsläufig u. s. w.

*F.* Die *Spiralen* dagegen bekommen, weil $\frac{\partial x}{\partial z}$ sein Zeichen ändert, die entgegengesetzte Windung, und sind also, vom Anfang ausgegangen, im *ersten* und *dritten* Viertel der Weiterdrehung *linksgewunden*, in den beiden anderen Vierteln rechtsgewunden.

*G.* Beim Rückwärtsdrehen endlich, wodurch in den Bahnen ein Rücklauf eintritt, gehen denn auch die Spiralen eben so wie oben in das Symmetrische über, was in *F* für das Vorwärtsdrehen stattfand.

Die in §. 15 behandelte Bewegungsfläche endlich bleibt (immer vorbehaltlich der gehörigen Modification der $W$ und $w$ für den Anfang) genau dieselbe wie oben. Es bleibt also am Ende gar kein Unterschied als der der Spiralen.

§. 17.

Wird nun zuletzt noch vorausgesetzt, dafs

3) *zwei symmetrische* Schrauben sich in *demselben* Sinne drehen,

wobei man die rechtsliegende wieder als rechtsgewunden und beide rechtläufig denken kann; so ist in das System (I) des §. 3 gehörig zu substituiren.

Hier gehen nun, wenn in den Anfangskreisen ($z = 0$) die Hauptradien um ein gewisses $W$ gegen einander geneigt sind, für einen folgenden Kreis, der ein gewisses $z$ hat, die Hauptradien um $\frac{4\pi z}{l}$ weiter auseinander, gerade wie §. 14, nur aus einem anderen Grunde, weil nämlich

hier die symmetrischen Schrauben gleichlaufend sind, während dort die congruenten entgegengesetzt laufend waren.

Es ist also vorerst für $W$ in den Formeln (I) nun zu setzen $W + \frac{4\pi z}{2}$. Derselbe Grund aber, das Auseinanderweichen der Hauptradien, bewirkt, dafs das $w$ neben dem vermehrten $W$ um $\frac{2\pi z}{l}$ sich vermindert. Demnach erhält man aus (I) die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} x &= \sqrt{2} \, . \, e \sin\left(\tfrac{1}{2} W + \frac{2\pi z}{l} + 45^0\right) \sin\left(\tfrac{1}{2} W + w\right) \\ y &= \sqrt{2} \, . \, e \cos\left(\tfrac{1}{2} W + \frac{2\pi z}{l} + 45^0\right) \cos\left(\tfrac{1}{2} W + w\right) \end{aligned}\right\} \quad (25)$$

$$\frac{x^2}{2e^2 \sin\left(\frac{1}{2} W + \frac{2\pi z}{l} + 45^0\right)^2} + \frac{y^2}{2e^2 \cos\left(\frac{1}{2} W + \frac{2\pi z}{l} + 45^0\right)^2} = 1 \quad (26)$$

$$\frac{x^2}{2e^2 \sin\left(\frac{1}{2} W + w\right)^2} + \frac{y^2}{2e^2 \cos\left(\frac{1}{2} W + w\right)^2} = 1 \quad (27)$$

welche nun hier wie in den §. 14 und 16 näher zu betrachten sind.

*A.* Die veränderliche Ellipse der Projectionen auf die Ebene $xy$ geht über

*a.* in verticale gerade Linien

für $w = 360^0 - \frac{1}{2} W$ und $w = 180^0 - \frac{1}{2} W$

*b.* in Kreise

für $w = 45 - \frac{1}{2} W$; $135^0 - \frac{1}{2} W$; $225^0 - \frac{1}{2} W$; $315^0 - \frac{1}{2} W$

*c.* in horizontale gerade Linien

für $w = 90^0 - \frac{1}{2} W$ und $270^0 - \frac{1}{2} W$.

*B.* Die Bahnen der einzelnen Punkte sind

*a.* verticale gerade Linien

für $\frac{1}{2} W + \frac{2\pi z}{l} + 45^0 = 360^0$ und $= 180^0$

d. h. für $z = \frac{7}{8} l - \frac{lW}{4\pi}$ und $\frac{3}{8} l - \frac{lW}{4\pi}$

*b.* Kreise

für $z = l - \frac{lW}{4\pi}$; $\frac{1}{4} l - \frac{lW}{4\pi}$; $\frac{1}{2} l - \frac{lW}{4\pi}$; $\frac{3}{4} l - \frac{lW}{4\pi}$

*c.* horizontale gerade Linien

für $z = \frac{1}{8} l - \frac{lW}{4\pi}$ und $\frac{5}{8} l - \frac{lW}{4\pi}$

C. Auch hier wird man zweckmäfsig diejenige verticale Bahn, bei welcher für ein angenommenes $W$ das kleinste $z$ stattfindet, als *erste Verticale* bezeichnen, und dann auch den *Anfang einer Welle* durch Bestimmung des $w$ dahin verlegen, wo in der ersten Verticale ein *gröfstes positives* $y$ mit $x = 0$ zusammentrifft.

So hätte man z. B. für $W = 0$ die erste Verticale bei $z = \frac{5}{8} l$, indem man $\frac{1}{2} W + \frac{2\pi z}{l} + 45^0 = 180^0$ setzte, und müfste nun, um ein *positives* Gröfstes für $y$ zu erhalten, auch $\frac{1}{2} W + w = 180^0$ d. h. für den Anfang der Welle $w = 180^0$ nehmen.

D. Die Projectionen auf die Ebenen $yz$ und $xz$ sind dann wieder auch ganz dieselben, wie sie §. 14 gefunden wurden.

E. Auch der Lauf in der Bahn bleibt derselbe wie §. 14, rechtsläufig im ersten Viertel der Wellenlänge u. s. w.

F. Die auf der Bewegungsfläche beschriebenen Spiralen hängen hier von dem Zeichen von tang $(\frac{1}{2} W + w)$ ab. Man hat also ganz so wie §. 14 und im Gegensatz gegen den in §. 16 behandelten Fall, eine *rechtsgewundene* Spirale im ersten und dritten Viertel der Weiterdrehung, eine linksgewundene in den beiden anderen Vierteln.

G. Beim *Rückwärtsdrehen* endlich, wo die Bahnen den entgegengesetzten Lauf annehmen, gehen auch die Spiralen in die symmetrischen von denen über, welche beim Vorwärtsdrehen stattfinden.

Es ist leicht zu übersehen, dafs hier die ursprüngliche willkührliche Annahme, dafs die rechtsgewundene Schraube auch die rechtsliegende sey, auf das Resultat ohne Einflufs ist, indem nur in dieser Annahme rückwärts gedreht zu werden braucht, um $w$, $x$ und dann auch noch $z$ zugleich im Zeichen ändern und somit die linksgewundene als rechtsliegende zu denken, wodurch sich also nichts ändert als der Sinn, in welchem die Spiralen gewunden sind.

§. 18.

Die in §. 16 und 17 vorgetragenen Sätze zeigen nun, dafs *dieselbe Bewegungsfläche* welche in §. 15 festgestellt ist, in *allen* Fällen stattfindet, wo congruente Schrauben entgegenlaufend oder symmetrische gleichlaufend sind, und dafs sie immer *unverändert* bleibt, wie sich auch die ursprüngliche Annahme über die Lage der Hauptradien der Anfangskreise ändern möge; dafs sodann auf dieser Bewegungsfläche auch immer *dieselben Bahnen* und zwar in *derselben Reihenfolge* beschrieben werden, nur nach den Umständen an verschiedenen Punkten der Axe der $z$ anfangend; dafs endlich die einzige Verschiedenheit zwischen den einzelnen Fällen dieser zweiten Wellenbewegung nur in dem Rechts- oder Linksgewundenseyn der Spiralen bestehen kann.

Die *Umsetzung* dieser zweiten in §. 14 bis 17 betrachteten Bewegung in die §. 10 bis 14 betrachtete Polarisationsbewegung erfolgt durch Umkehrung der Drehung von *einer* der beiden Schrauben in die entgegengesetzte. Dabei können aber aus der zweiten Bewegung alle möglichen Polarisationsbewegungen entstehen, während umgekehrt aus allen möglichen Polarisationsbewegungen nur eine und dieselbe zweite Bewegung entsteht.

---

Der Apparat, welcher diese Beweguugen versinnlicht, hat drei parallele horizontale Schrauben, welche zwischen sich auf je einer Wellenlänge 16 Dreiecke tragen, deren in jedem Zwischenraume 28 liegen. Die mittlere Schraube, welche mit einer Kurbel versehen ist, ist eine rechtsgewundene, die rechtsliegende ist dann gleichfalls rechtsgewunden, die linksliegende linksgewunden. Eine vierte Schraube noch anzubringen, um auch zwei linksgewundene zusammenwirken zu lassen, schien nicht zweckmäfsig, da nach dem Obigen keine neue Gattung von Bewegungen daraus entstehen kann.

Alle drei Schrauben sind mit Zahnrädern von gleicher Anzahl von Zähnen und überdiefs die beiden äufseren mit

einer Kreistheilung versehen um die *W* nach Bedürfnifs einzustellen und die *w* zu messen.

Zwischen je zwei Zahnrädern liegen nun verschiebbare Wechselplatten, welche einerseits ein Wechselrad von $2n$ Zähnen und andererseits zwei Wechselräder von $n$ und $n+1$ Zähnen tragen. Diese Einrichtung gestattet also, durch Vorschieben oder Zurückschieben der Wechselplatten, die Schrauben nach Belieben gleichlaufend oder gegenlaufend zu machen.

Die Dreiecke, welche auf den Schrauben ruhen, tragen nun zuvörderst auf ihren nach aufsen liegenden Spitzen eine Reihe von kleinen Kugeln auf Stiften von gleicher Länge.

Sollen diese Kugeln die *Polarisationsbewegungen* darstellen, so ist rechts das eine Wechselrad, links aber sind zwei Wechselräder einzuschalten, was durch Ziffern auf den Zeigern angedeutet ist. Jede verlangte Polarisation kann nun leicht dargestellt werden, wenn man das *W*, welches die Form der Ellipse bestimmt, nach (12) oder (16) berechnet und einstellt. Um aber auch ohne vorgängige Rechnung die vorzüglichsten Formen einstellen zu können, sind neben den Kreistheilungen die acht Hauptfiguren eingravirt, z. B. rechtläufige hohe Ellipse, rechtläufiger Kreis, rechtläufige breite Ellipse u. s. w.

Um die *zweite Bewegung* zu erhalten, braucht man dann nur eine Abänderuug mit den Wechselrädern vorzunehmen, also rechts zwei Wechselräder, links ein Wechselrad einzuschalten, und ist, weil hier immer dieselbe Art von Bewegung entsteht, das *W* mag angenommen seyn wie es will, nur in dem einzigen Fall etwas zu rechnen, wo man auf ein *bestimmtes z* gerade die erste Verticale *verlegen* will.

Jede Dreiecksreihe trägt nun auf ihren nach innen liegenden Spitzen noch eine zweite Reihe von Stiften mit Kugeln, welche eine gemeinschaftliche Reihe von doppelter Anzahl über der mittleren Schraube bilden, und dazu bestimmt sind, die *Combinationen* je zweier Bewegungen vor-

zustellen. Sollen beide *Polarisationsbewegungen* seyn, so werden dieselben unmittelbar durch Einstellen der betreffenden Figuren hervorgebracht. Bei der *zweiten Wellenbewegung* ist sodann nur zu beachten, dafs man, wenn die rechtsliegende Schraube nach der obigen, immer vorausgestellten, Voraussetzung auch rechtlaufend seyn soll, die mittlere rückwärts drehen mufs, also in dem linken System dann eine rückläufige Bewegung hervorgebracht wird. Bei Combination einer Polarisationsbewegung mit einer zweiten Bewegung wird man also am bequemsten die erste im rechtsliegenden System hervorbringen und die letztere dann auch durch Rechtsdrehen der Kurbel gleich rechtläufig mit erhalten.

Um die Bewegungen auch abgesondert erhalten, und sie fortwährend mit der Ruhelage vergleichen zu können, sind zwischen den Schrauben noch vier *Kämme* angebracht, welche durch das Aufheben je *zweier* Hebelpaare die Dreiecke von ihren Schrauben ganz abheben, und alle Kugeln in gerade Linie bringen.

Hebt man aber bei einem Dreiecksystem nur *einen* Kamm, so streift die eine Kathete des Dreiecks auf demselben hin und her, während die andere von ihrer Schraube getrieben wird. Es entstehen auf diese Weise geradlinige Polarisationen mit den Excursionsweiten *e*, welche unter 45° gegen die Abscissenlinie geneigt sind, indem die unter 45° geneigte Ebene nach §. 9 von lauter tangirenden Perpendikeln getroffen wird.

Eine ähnliche, nicht mehr zu dem Obigen gehörende, aber doch nahe damit zusammenhängende, Bewegung erhält man dadurch, dafs man eine oder die andere Schraube ganz *in Stillstand setzt*, während die Dreiecke mittelst der anderen allein bewegt werden. Mechanisch wird dieser Stillstand bei den beiden äufseren Schrauben dadurch bewirkt, dafs man die zugehörigen Wechselplatten ganz ausrückt und dagegen die Umdrehungs-Axen durch eine Seitenschraube feststellt. Die mittlere Schraube kann dagegen

von ihrem Zahnrad durch Ausziehen eines Stiftes abgelöst und gleichfalls durch eine Seitenschraube festgestellt werden. Eine wieder eingerückte Wechselplatte macht dann, daſs eine freie äuſsere Schraube umläuft, während die mittlere ruht.

Die Bewegung, welche auf diese Weise entsteht und einen Uebergang zwischen der Polarisationsbewegung und der zweiten Bewegung bildet, hat Eigenschaften, die denen Beider analog sind. Vorbehaltlich sie gelegentlich specieller zu behandeln, genüge es hier zu bemerken, daſs sie vorgeht auf einer Cylinderfläche, deren Seiten der einen Kathete des Dreiecks parallel sind, während die Grundlinie eine unveränderliche Wellenlinie von der Excursionsweite $e$ in einer der zweiten Kathete parallelen Ebene bildet. Die Projectionen auf die unter 45° gegen den Horizont geneigten Ebenen geben einerseits die unveränderliche Welle der Grundlinie wieder, andererseits aber laufende Wellen mit der Excursionsweite $e$. Die Projection auf $xy$ endlich stellt die veränderliche Ellipse der zweiten Bewegung dar, jedoch mit einer doppelt so langen Periode der Wiederkehr.

Marburg den 15. Julius 1858.

## III. *Beiträge zur Kenntnifs der Zuckersäure und ihrer Verbindungen; von W. Heintz.*

In meiner Inauguraldissertation *de acido saccharico ejusque salibus*, welche ihrem wesentlichen Inhalte nach in Pogg. Annal. Bd. 61, S. 315 bis 352 abgedruckt ist, habe ich angegeben, (an letzterem Orte S. 349), dafs es mir nicht gelungen sey, einen Aether dieser Säure darzustellen. Damals waren noch keine in Wasser in jedem Verhältnifs lösliche, zusammengesetzte Aether bekannt. Ich hatte deshalb die Flüssigkeiten, in denen der Aether gebildet seyn konnte, nur mit Wasser gemischt, um dadurch einen darin nicht löslichen Körper abzuscheiden. Da mir diefs nicht gelang, so gab ich die Versuche einen Zuckersäureäther zu erzeugen auf.

Seitdem man nun schon mehrere im Wasser äufserst leicht lösliche zusammengesetzte Aether kennen gelernt hat, durfte ich erwarten, dafs auch die Zuckersäure einen solchen Aether zu bilden im Stand sey, um so mehr als gerade die Säuren, deren Aether diese Eigenschaft besitzen, wie die Zuckersäure, sehr sauerstoffreich und sehr leicht in Wasser löslich sind. In der That darf man es als ziemlich durchgehendes Gesetz ansehen, dafs, je sauerstoffreicher eine Säure und je leichter sie in Wasser löslich ist, der durch sie gebildete Aether sich um so leichter in Wasser auflöst.

Diese Umstände veranlafsten mich, die Versuche zur Darstellung eines Zuckersäureäthers in abgeänderter Weise zu wiederholen. Ich stiefs jedoch auch jetzt wieder auf Schwierigkeiten, die wenn sie mir auch die Gewifsheit nicht vorenthalten konnten, dafs ein solcher Aether existirt, doch die Reindarstellung desselben so erschwerten, dafs ich bald den Rest meines Materials, welches mir von meiner früheren Arbeit über die Zuckersäure übrig geblieben war, verbraucht hatte, ohne zu analytischen Resultaten gelangt zu seyn.

Deshalb sah ich mich genöthigt, zu neuer Darstellung reinen zuckersauren Kalis zu schreiten. Dabei habe ich einige Beobachtungen gemacht, welche die Gewinnung bedeutender Mengen dieser Säure oder vielmehr ihres sauren Kali und Ammoniaksalzes wesentlich erleichtern, und will ich die Resultate der zwei Versuche zur Darstellung des sauren zuckersauren Kalis und des sauren zuckersauren Ammoniaks hier folgen lassen.

Die Methode der Darstellung derselben war anfangs dieselbe, welche ich in der oben beschriebenen Abhandlung in diesen Annalen angegeben habe, nur wurde mehr darauf Rücksicht genommen, die Salpetersäure möglichst vollkommen zu entfernen, als die Bildung der Oxalsäure gänzlich zu vermeiden.

Der erste Versuch wurde mit drei Pfund Zucker ausgeführt. Er wurde mit 10½ Pfd. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,27 gemischt und erhitzt, bis eine Gasentwicklung begann. Dann wurde die Schale vom Feuer genommen, um die Temperatur der Lösung, die bei der indessen heftig gewordenen Gasentwicklung bis 90° C. stieg, zu ermässigen. Die Flüssigkeit wurde nun so lange auf etwa 60° C. erhalten, bis die Masse braun geworden war. Dann war die Salpetersäure fast bis auf die letzte Spur zersetzt. Die Bräunung erschwert die Reindarstellung der Salze nicht; denn wenn [illegible] die Bräunung die Reaction unterbrochen und [illegible] die Masse mit kohlensaurem Kali übersättigt wird, so [illegible] so dunkel [illegible] die Masse [illegible] zwei- [illegible] Weise [illegible] Salpetersäure [illegible] Masse [illegible] Ammoniak [illegible]

[illegible]

mit Ammoniak schwach übersättigt, und endlich wieder mit so viel Essigsäure vermischt, dafs die Mischung stark nach Essigsäure roch. So blieben die Mischungen mehrere Wochen stehen. Die dann abgeschiedenen Salze wurden stark abgeprefst und in kochendem Wasser gelöst, wobei nach dem Erkalten die Salze nur dunkelgelb gefärbt anschossen. Sie wurden auf einem Trichter gewaschen, bis das Waschwasser farblos abflofs, dann nochmals in kochendem Wasser unter Zusatz von frisch geglühter Thierkohle aufgelöst, worauf sie nach dem Filtriren schon fast weifs anschossen. Als sie nochmals gewaschen und nochmals mit Hülfe von Thierkohle umkrystallisirt wurden, erhielt ich sie vollkommen weifs und rein.

Die bei der ersten Umkrystallisation gewonnenen Mutterlaugen wurden eingedampft und daraus möglichst alles zuckersaure Salz krystallisirt, welches durch Zusatz von Essigsäure nach geschehener Verdampfung befördert wurde, weil während des Abdampfens das saure zuckersaure Salz das Alkali von vorhandenen essigsauren Alkali aufnimmt, indem Essigsäure sich verflüchtigt, wodurch sich das leicht lösliche neutrale Salz bildet. Die jedesmal abgeschiedenen Salzmengen wurden mit Wasser gewaschen, bis dieses farblos wieder abflofs, und die Mutterlauge nebst Waschwasser dann weiter eingedampft. Die zuletzt krystallisirenden Salzportionen enthielten saure oxalsaure Salze. Um diese von der Zuckersäure abzuscheiden, wurden sie mit der mit Wasser und Essigsäure verdünnten Mutterlauge heifs gelöst, mit essigsaurer Kalkerde versetzt und nun heifs filtrirt. Bei Uebersättigung der vom oxalsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit mit Ammoniak und kochendem Eindampfen schied sich der zuckersaure Kalk ab. Er wurde abfiltrirt, gewaschen und durch Kochen mit kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Ammoniak zersetzt. Aus der abfiltrirten und eingedampften Flüssigkeit schied sich von Neuem saures Salz ab, als dieselbe mit Essigsäure stark übersättigt wurde. Alle so erhaltenen Salzportionen wurden nun unter Zusatz von geglühter Thierkohle in der

Mutterlauge von der zweiten Umkrystallisation, dann in der von der ersten Umkrystallisation und endlich in reinem Wasser mit Beihülfe von Thierkohle umkrystallisirt, wodurch von Neuem bedeutende Mengen des reinen Salzes erhalten wurden. Mit den restirenden Mutterlaugen wurde endlich auf dieselbe Weise so oft verfahren, bis keine wesentliche Menge reinen Salzes mehr gewonnen werden konnte.

So erhielt ich aus 3 Pfd. Zucker $10\frac{1}{2}$ Loth, also 10,9 Proc. sauren zuckersauren Kalis, und aus 6 Pfd. Zucker $15\frac{1}{2}$ Loth also 8,1 Proc. sauren zuckersauren Ammoniumoxyds, während man vor meiner ersten Arbeit über die Zuckersäure nur 0,33 Proc. und ich selbst nach der früher von mir beschriebenen Methode nicht ganz 6 Proc. des angewendeten Zuckers an reinem sauren zuckersauren Kali erhalten hatte.

Nach diesen Versuchen ist es offenbar vortheilhafter, das Kalisalz der Zuckersäure zur Reindarstellung dieser Säure zu benutzen, wenn man eine möglichst grofse Ausbeute an reiner Zuckersäure erhalten will. Man sieht aber auch aus diesen Versuchen, dafs die Anwendung von etwas mehr als dem dreifachen Gewicht des Zuckers an Salpetersäure die Ausbeute eher vermehrt als verringert. Ich glaube, dafs man künftig mit Vortheil das vierfache Gewicht des Zuckers an Salpetersäure vom spec. Gew. 1,27 zur Darstellung dieser Säure wird verwenden können, und dafs dadurch die Ausbeute noch vermehrt werden wird.

Um den Zuckersäureäther darzustellen, verfuhr ich auf folgende Weise. Das saure Kali oder Ammoniaksalz wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisirt und mit einer solchen Menge essigsauren Bleioxyds gefällt, dafs noch etwas Zuckersäure in der Auflösung blieb. Auf diese Weise suchte ich die Bildung des Essigsäure enthaltenden Niederschlages zu vermeiden, der Thaulow veranlafst hatte, die Zuckersäure fälschlich für eine fünfbasische Säure zu erklären [1]).

1) *Pogg. Ann* Bd, 61, S. 335 u. folg.

Der erhaltene Niederschlag wurde ausgewaschen, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, welche die Zuckersäure enthalten mufste, wurde im Wasserbade zum Syrup abgedampft, wobei sie sich allmählich bräunte, und der Rückstand in absolutem Alkohol aufgelöst. Durch die Lösung leitete ich dann einen Strom trocknen Chlorwasserstoffgases, während ich dieselbe kalt erhielt. Nachdem der absolute Alkohol mit dem Gase gesättigt war, wurde die Lösung erhitzt und mehrere Stunden im Kochen erhalten, während fortdauernd ein Strom salzsauren Gases hindurchgeleitet wurde. Hierbei verdunstete so viel Alkohol, dafs die Flüssigkeit sehr concentrirt wurde. Sie wurde mit kohlensaurem Kali gesättigt und mit Aether geschüttelt. Der abfiltrirte Aether hinterliefs nach dem Verdunsten im Wasserbade eine kleine Menge eines bräunlichen Syrups, der in Wasser leicht löslich war, beim Kochen mit Wasser langsam saure Reaction annahm, bitter schmeckte, und durch Erhitzen mit Kalilösung und Vermischen derselben mit Essigsäure wieder in saures zuckersaures Kali verwandelt werden konnte.

Aus diesem Versuche ergiebt sich mit ziemlicher Sicherheit die Existenz eines Zuckersäureäthers. Die angewendete Methode der Abscheidung des gebildeten Aethers aus der sauren Flüssigkeit war jedoch sehr unvortheilhaft. Ungeachtet dieser Aether gewifs noch unrein war, so habe ich doch eine kleine Menge desselben der Analyse unterworfen. Dazu trocknete ich denselben in einem Schiffchen bei 110 bis 120° C., wobei er jedoch, wie es scheint, eine Veränderung erlitt. Er nahm fortdauernd an Gewicht ab. Deshalb brachte ich ihn zuletzt unter die Luftpumpe neben Schwefelsäure und trocknete ihn darin vollständig. Da dieser Körper leicht Feuchtigkeit anzieht, so wog ich das ihn enthaltende Schiffchen in einem Glasrohr, über welches ein zweites geschoben werden konnte, dessen Rand an einer Stelle so aufgebogen war, dafs das Rohr auf der Waage nicht rollen konnte. Die Analyse ergab Folgendes:

0,1821 Grm. lieferten 0,306 Grm. Kohlensäure und 0,092 Grm. Wasser, entsprechend 0,08345 Grm. oder 45,83 Proc. Kohlenstoff und 0,01022 Grm. oder 5,62 Proc. Wasserstoff.

| | gefunden | berechnet | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 45,83 | 45,11 | 20 C |
| Wasserstoff | 5,62 | 6,77 | 18 H |
| Sauerstoff | 48,55 | 48,12 | 16 O |
| | 100. | 100. | |

Man sieht aus dieser Analyse, dafs dieser bittere Stoff mindestens nicht reiner Aether der Zuckersäure seyn konnte. Um zu ermitteln, ob der analysirte Körper durch das Trocknen bei 110° C. wesentlich verändert worden war, analysirte ich eine Probe des vermeintlichen Aethers, nachdem er nur unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure getrocknet worden war.

0,2308 Grm. lieferte 0,3958 Grm. Kohlensäure und 0,1321 Grm. Wasser, was entspricht 0,10795 Grm. und 46,77 Proc. Kohlenstoff und 0,01468 Grm. oder 6,40 Proc. Wasserstoff

| | gefunden | berechnet | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 46,77 | 45,11 | 20 C |
| Wasserstoff | 6,36 | 6,77 | 18 H |
| Sauerstoff | 46,87 | 48,12 | 16 O |
| | 100. | 100. | |

Bei näherer Untersuchung fand sich jedoch, dafs die analysirte Substanz in Wasser nicht vollkommen löslich war. Eine bei sehr gelinder Wärme schmelzende braune Substanz blieb ungelöst, die sich in Kali in der Kochhitze löste, aber auf Zusatz von Essigsäure kein saures zuckersaures Kali bildete. Die wässerige Lösung, die den Aether enthalten mufste, wurde mit Kalkmilch neutralisirt, unter der Luftpumpe verdunstet und der Rückstand mit von Wasser und Alkohol freiem Aether ausgezogen. Nach Verdunstung desselben blieb eine gelblich gefärbte, syrupartige oder extractähnliche Substanz, die bei der Analyse, vor welcher sie nur unter der Luftpumpe getrocknet wurde, folgende Zahlen lieferte:

I. 0,2159 Grm. desselben gaben 0,3702 Grm. Kohlensäure und 0,1267 Grm. Wasser. Diefs entspricht 0,10096 Grm. oder 46,76 Proc. Kohlenstoff und 0,01408 Grm. oder 6,52 Proc. Wasserstoff.

II. 0,2421 Grm. lieferten 0,4137 Grm. Kohlensäure und 0,1393 Grm. Wasser, entsprechend 0,11283 Grm. oder 46,60 Proc. Kohlenstoff und 0,01547 Grm. oder 6,39 Proc. Wasserstoff.

| | I. | II. | berechnet | |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 46,76 | 46,60 | 45,11 | 20 C |
| Wasserstoff | 6,52 | 6,39 | 6,77 | 18 H |
| Sauerstoff | 46,72 | 47,01 | 48,12 | 16 O |
| | 100. | 100. | 100. | |

Trotz der versuchten Reinigung hatte sich die Substanz in ihrer Zusammensetzung nicht wesentlich geändert.

Als ich den Rest der Substanz, der sich in Wasser wieder nicht vollkommen löste, nochmals auf dieselbe Weise gereinigt hatte, zeigte dieselbe folgende Zusammensetzung.

0,1922 Grm. derselben gaben 0,3133 Grm. Kohlensäure und 0,1004 Grm. Wasser, entsprechend 0,08545 Grm. oder 44,46 Proc. Kohlenstoff und 0,01116 Grm. oder 5,81 Proc. Wasserstoff.

| | gefunden | berechnet | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 44,46 | 45,11 | 20 C |
| Wasserstoff | 5,81 | 6,77 | 18 H |
| Sauerstoff | 49,73 | 48,12 | 16 O |
| | 100. | 100. | |

Der nun nur noch geringe Rückstand zeigte nach dem Auflösen in Wasser stark saure Reaction, der Aether mufste also theilweise zersetzt worden seyn. Daher ist die Verminderung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts zu erklären.

---

Bei einem folgenden Versuch den Zuckersäureäther rein zu erhalten, wendete ich an Stelle der reinen Zuckersäure saures zuckersaures Kali an, weil ich hoffte, dadurch die Bräunung der Säure zu vermeiden, die offenbar beim

Abdampfen derselben an der Luft durch Oxydation veranlafst wird. Ich hoffte das Kali in Form von Chlorkalium abfiltriren zu können. Als jenes Salz mit absolutem Alkohol geschüttelt und durch die Mischung trocknes salzsaures Gas geleitet wurde, fand sich in der That, dafs sich Chlorkalium abgeschieden hatte. Durch die filtrirte Flüssigkeit leitete ich dann während sie im Kochen erhalten wurde noch mehrere Stunden Salzsäuregas hindurch, ohne dafs braune Färbung eingetreten wäre. Um die Zersetzung des Aethers zu vermeiden, neutralisirte ich nicht mit kohlensaurem Kali, sondern mit kohlensaurem Kalk, und zwar wurde dieser Körper sofort nach Einwirkung der Salzsäure, hinzugesetzt, dann wurde Aether hinzugefügt. Um den Aether möglichst vom Wasser und Alkohol zu befreien, setzte ich dann trockenes Chlorcalcium hinzu, in der Voraussetzung, dafs der Zuckersäureäther in der ätherischen Lösung bleiben würde. Der Aether aber hinterliefs beim Verdunsten einen grün gefärbten Rückstand, der viel Chlorcalcium enthielt. Er wurde mit absolutem Aether nochmals geschüttelt, worin sich nun nicht alles löste. Das Chlorcalcium blieb zurück. Die Aetherlösung trübte sich noch etwas auf Zusatz von Wasser, indem sich noch etwas Chlorcalcium ausschied. Die filtrirte Aetherlösung hinterliefs endlich beim Verdunsten eine grün gefärbte Masse, die in Wasser zum geringsten Theil auflöslich war. Die Menge derselben war zu gering, um sie weiter untersuchen zu können.

Da ich nun den Zuckersäureäther bei dem in Aether Unlöslichen vermuthete, so behandelte ich diesen Rückstand mit Wasssr, filtrirte von dem kohlsauren Kalk, der zuckersauren Kalk enthielt ab, und dampfte die Lösung ein, jedoch bei einer Temperatur, die 50° C. nicht überstieg, um die Zersetzung des Zuckersäureäthers zu vermeiden. Ich konnte jedoch keine Krystallbildung beobachten. Auch gelang es mir nicht eine Methode zu finden, den wohl noch darin vorhandenen Zuckersäureäther abzuscheiden.

Um zu ermitteln, ob in der Chlorcalcium enthaltenden Lösung nicht vielleicht ätherzuckersaurer Kalk enthalten

sey, suchte ich diesen mit Alkohol zu fällen. Der Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und, nachdem er lufttrocken gemacht war, sein Gehalt an Kalk bestimmt (siehe I). In der von diesem Niederschlage abgeschiedenen Flüssigkeit gab mehr Alkohol noch einen Niederschlag, der ebenfalls mit Alkohol gewaschen und dessen Kalkgehalt bestimmt wurde (siehe II). Das Trocknen dieser Niederschläge geschah zuerst bei 110° C. zuletzt bei 125° bis 130° C. weil bei jener Temperatur kein constantes Gewicht erzielt werden konnte.

I. 0,5125 Grm. des Kalksalzes lieferten 0,1972 Grm. kohlensaure Kalkerde, entsprechend 0,1104 Grm. oder 21,54 Proc. Kalk.

II. Aus 0,3118 Grm. erhielt ich 0,1298 Grm. kohlensaure Kalkerde, entsprechend 0,0727 Grm. oder 23,32 Proc. Kalk.

Keins der beiden Salze kann ätherzuckersaures Salz gewesen seyn, denn dessen Formel mufs seyn $\left.\begin{matrix} C^{12}H^{8}O^{12} \\ (C^{4}H^{5})\,Ca \end{matrix}\right\} O^{4}$. Es kann also nur 20,89 Proc. Kalk enthalten. Ersteres Salz ist ohne Zweifel ziemlich reiner zuckersaurer Kalk gewesen, der 21,05 Proc. Kalk enthält [1]). Das zweite Salz enthielt wahrscheinlich etwas mehr einer unorganischen Verunreinigung.

Ein auf ähnliche Weise bei einem anderen Versuch, den Zuckersäureäther darzustellen, gewonnenes Kalksalz wurde nicht bei höherer Temperatur, sondern unter der Luftpumpe getrocknet. Dabei nahm es sehr lange an Gewicht ab, so dafs es vier Wochen dauerte, bis vollkommene Trockenheit erreicht wurde. Das ursprüngliche Gewicht desselben verminderte sich dabei von 0,5445 Grm. auf 0,4687 Grm. Beim Glühen und nachheriger Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak blieben 0,1788 Grm. kohlensaure Kalkerde, entsprechend 0,0995 Grm. oder 24,24 Proc. Kalkerde zurück.

Man sieht hieraus, dafs auch dieses Salz nichts anderes als zuckersaure Kalkerde war.

1) Vergleiche Pogg. Annal. Bd. 61, S. 329.

Ein fernerer Versuch den Zuckersäureäther zu erzeugen führte ganz zu denselben nicht befriegenden Resultaten. Nur setzten sich beim allmählichen Verdampfen einer Probe der letzt erwähnten chlorcalciumhaltigen Flüssigkeit, als sie Syrupsdicke angenommen hatte, Kryställchen ab, die ich abprefste und aus der wäfsrigen Lösung stets mit der Vorsicht, die Temperatur nicht zu hoch zu steigern, umkrystallisirte. Bei der Verdunstung der Hauptmasse der Flüssigkeit, aus der ich diese Krystalle gleichfalls gewinnen wollte, war zwar die Erhitzung nicht zu hoch (nicht über 50° C.) gesteigert, wohl aber die Verdampfung zu weit getrieben worden. In Folge dessen war die vorher neutrale Flüssigkeit sauer geworden und Salzsäuredämpfe erfüllten das Zimmer. Offenbar war der Zuckersaureäther zerlegt worden und die frei gewordene Zuckersäure hatte das Chlorcalcium zersetzt.

Die Quantität der gewonnenen Krystalle genügte jedoch, trotzdem dafs sie noch mit Chlorkalium verunreinigt waren, um ihre Zusammensetzung auszumitteln. Um dieses Chlorkalium möglichst zu entfernen, wurden sie in Alkohol gelöst, wobei der gröfste Theil des Chlorkaliums zurückblieb, durch vorsichtiges Abdampfen wieder krystallisirt und mit absolutem Alkohol gewaschen.

Diese Krystalle waren farblos und für die kleine Menge vorhandener Substanz ziemlich grofs. Doch konnte die Form nicht ermittelt werden. Wurden sie auf Wasser geworfen, so kamen die zufällig obenauf schwimmenden Kryställchen in eine heftige rotirende Bewegung, die bis zur vollkommenen Lösung andauerte. Beim Erhitzen auf Platinblech blähten sie sich auf, brenzliche Producte wurden entwickelt und ein schwarzer Rückstand blieb, dessen Kohlegehalt sehr schwer verbrennlich war. In Wasser waren sie sehr leicht löslich, in Alkohol jedoch nur schwer. Wurden die Krystalle mit einer wäfsrigen Lösung von kohlensaurem Ammoniak gekocht, filtrirt, die Lösung im Wasserbade zur Trockne gebracht und die concentrirte Lösung des Rückstandes mit einigen Tropfen Essigsäure

versetzt, so setzten sich Krystalle des sauren zuckersauren Ammoniaks ab, mit Hülfe welcher es leicht gelang Silberlösung in der Weise zu reduciren, wie es die zuckersauren Verbindungen zu thun pflegen. Diese Krystalle enthielten viel Chlor und Kalk, aber auch immer noch etwas Kali.

Bei der Analyse wurden durch einen Versuch die unorganischen Bestandtheile durch einen zweiten der Kohlenstoff- und Wasserstoff- so wie der Kalk- und Kaligehalt bestimmt.

I. 0,4062 Grm. der bei 100° bis 110° C. getrockneten Krystalle, die noch immer nicht ganz frei von Chlorkalium waren, wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit etwas Salpetersäure sauer gemacht und durch Silbersolution das Chlor gefällt. Aus dem Filtrat wurde das überschüssige Silber durch Salzsäure und aus der filtrirten Flüssigkeit nach Uebersättigung derselben mit Ammoniak durch reine Oxalsäure der Kalk gefällt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand geglüht und mit Hülfe von etwas verdünnter Salzsäure in einen Platintiegel gebracht, in dem das Chlorkalium mit den nöthigen Cautelen zur Wägung gebracht wurde. Ich erhielt 0,2294 Grm. Chlorsilber, 0,0604 Grm. kohlensaure Kalkerde und 0,0314 Grm. Chlorkalium.

II. 0,4420 Grm. der Krystalle, die durch nochmalige Behandlung mit Alkohol vollkommener vom Chlorkalium befreit worden waren, wurden der Elementaranalyse unterworfen und zwar in einem Schiffchen, so dafs es möglich war, die Aschenbestandtheile zu sammeln und zu analysiren. Allerdings stieg die Substanz zum Theil aus dem Schiffchen heraus; aber da ich dafür gesorgt hatte, dafs das Schiffchen 2 bis 3 Zoll von dem Kupferoxyd entfernt war, so gelang es durch Abschneiden des Rohrs und Auswaschen den feuerbeständigen Rückstand ohne jeden Verlust aufzusammeln. Durch einen Vorversuch hatte ich mich überzeugt, dafs bei der Verbrennung der Verbindung im Schiffchen ein Gemisch von Aetzkalk, kohlensaurem Kalk, Chlorcalcium und eine geringe Menge Kohle zurückblieb. Um

auch die Kohlensäure zu sammeln, die an Kalk gebunden zurückgeblieben war, brachte ich nachdem das Chlorcalciumrohr gewogen, und der Apparat wieder zusammengestellt worden war, in das Verbrennungsrohr ein mit Salzsäure gefülltes Schiffchen, und destillirte die Salzsäure in das die Asche enthaltende Schiffchen hinein. Die dabei entwickelte Kohlensäure wurde durch einen Luftstrom in die Kaliapparate getrieben, während das Kupferoxyd, das mit Bleioxyd gemischt war, damit die Salzsäure in dem Verbrennungsrohr zurückgehalten würde, im Glühen erhalten wärd. Ich erhielt aus der angegebenen Menge Substanz 0,2182 Grm. Wasser und 0,5790 Grm. Kohlensäure, 0,0005 Grm. unverbrannte Kohle, ferner 0,0678 Grm. kohlensaure Kalkerde und 0,0158 Grm. Chlorkalium.

Berechnet man aus den Resultaten dieser Analysen die Zusammensetzung der reinen, Chlorkalium freien Krystalle, so findet man folgende Zahlen

| | I. | II. | berechnet | |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | — | 37,17 | 37,33 | 20 C |
| Wasserstoff | — | 5,69 | 5,60 | 18 H |
| Sauerstoff | — | 39,41 | 39,81 | 16 O |
| Chlor | 11,15 | 11,34 | 11,04 | 1 Cl |
| Calcium | 6,47 | 6,39 | 6,22 | 1 Ca |
| | | 100. | 100. | |

Das Chlor ist in der zweiten Analyse aus der Menge des Calciums berechnet.

Diese Zahlen lehren, dafs die untersuchten Krystalle aus einer Verbindung des Zuckersäureäthers mit Chlorcalcium bestanden. Dieser Aether kann sich daher ähnlich wie andere zusammengesetzte Aether mit Chlorcalcium zu einer krystallisirbaren Verbindung vereinigen. Z. B. der Milchsäureäther verbindet sich mit Chlorcalcium zu einer ganz analog susammengesetzten Verbindung, die aus $C^{20}H^{20}O^{12}$ + Cl Ca, also aus gleichen Aequivalenten des Aethers und Chlorcalciums besteht, wie die analysirten Krystalle ebenfalls aus gleichen Aequivalenten Zuckersäureäther und Chlor*calcium* nämlich aus $C^{20}H^{18}O^{16}$ + Cl Ca bestehen.

Bei den letzt erwähnten Versuchen hatte ich bemerkt, dafs die mit Aether geschüttelte an Salzsäure reiche Alkoholmischung durch kohlensauren Kalk nicht vollkommen neutralisirt werden konnte. Deshalb wendete ich bei einem folgenden Versuch, wozu aus zuckersaurer Kalkerde durch die äquivalente Menge Schwefelsäure und Alkohol abgeschiedene Zuckersäure benutzt wurde, mit Aether angeriebenes Kalkhydrat zur Neutralisation an. Das Resultat war jedoch für die Gewinnung des Zuckersäureäthers und dessen Verbindung mit Chlorcalcium eben so ungünstig, wie die frühere. Der Aether aber, welcher den Zuckersäureäther gelöst enthalten sollte, hinterliefs wieder eine Masse, die in Wasser sich nur theilweise löste, und diefsmal in einiger Menge. Sie wurde in Alkohol gelöst und beim freiwilligen Verdunsten schieden sich wenig gefärbte Krystalle aus, die sich in einer braunen öligen Masse befanden. Sie wurden zwischen Fliefspapier geprefst, nochmals in Alkohol gelöst und durch freiwilliges Verdunsten krystallisirt, und diese Operation so oft wiederholt, bis sie farblos geworden waren. Dabei war jedoch ihre Menge so gering geworden, dafs eine fernere Untersuchung unmöglich war. Sie waren in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol löslich. Beim gelindesten Erhitzen schmolzen sie zu einer ölartigen Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen in Dampfform überging und sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtete, welche beim vollkommenen Erkalten wieder erstarrte und krystallinisch wurde. Diese Substanz scheint also unverändert destillirbar zu seyn. Schon bei gewöhnlicher Temperatur scheint sie sich zu verflüchtigen. Wenigstens fand ich in einem Schälchen, in dem sie geschmolzen und wieder erstarrt war, nachdem sie nur mit Papier bedeckt mehrere Wochen gestanden hatte, an den Wänden der Schale theils an den einzelnen Oeltröpfchen angesetzte, theils auch von diesen ganz isolirte prismatische Kryställchen, welche unter dem Mikroskop betrachtet zwei schiefe Endflächen erkennen liefsen, die sich unter einem sehr stumpfen Winkel schnitten. Dieselbe Form zeigten

auch die aus Alkohol ausgeschiedenen Krystalle, nur waren sie breiter als jene, die mehr in die Länge ausgedehnt erschienen.

Weiter oben sind die Analysen mehrerer Proben von Zuckersäureäther angeführt worden, welche beim Behandeln mit Wasser einen öligen Körper absetzten, der meist beim hinlänglichen Erkalten erstarrte. Gleichzeitig war bei den Analysen zu viel Kohlenstoff aber etwas zu wenig Wasserstoff erhalten worden. Um zu ermitteln, ob die ölige Substanz, welche beim Abpressen dieser Krystalle in das Papier gezogen war, ihrer Zusammensetzung gemäfs diesen Effect auf die Resultate der Analysen haben konnte, wenn sie dem Zuckersäureäther beigemengt war, sammelte ich sie aus dem Papier durch Lösung in Alkohol, und verdunstete die Lösung, um den Rückstand zu analysiren.

0,1939 Grm. derselben lieferten 0,4378 Grm. Kohlensäure und 0,145 Grm. Wasser entsprechend 0,1194 Grm. Kohlenstoff und 0,01611 Grm. Wasserstoff. Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 61,58 |
| Wasserstoff | 8,31 |
| Sauerstoff | 30,11. |
| | 100. |

Man sieht hieraus, dafs der Kohlenstoffgehalt dieser Substanz in der That weit gröfser ist, als der des Zuckersäureäthers. Aber auch der Wasserstoffgehalt ist gröfser. Dafs also der Wasserstoffgehalt zu gering gefunden wurde, mufs einen andern Grund haben. Er kann nur im Vorhandenseyn von Zuckersäurehydrat gesucht werden. In der That habe ich nicht nur gefunden, dafs selbst beim sorgfältigsten Verdunsten der Lösungen des unreinen Zuckersäureäthers selbst unter der Luftpumpe stets ein Theil desselben zersetzt wird, sondern auch, dafs Proben des analysirten Aethers in wenig Wasser gelöst, sauer reagirten.

Da ich glaubte, dafs durch Anwendung basischer Substanzen zur Entfernung der Chlorwasserstoffsäure der gebildete Zuckersäureäther in den früheren Fällen zersetzt

worden seyn möchte, so suchte ich bei diesem Versuche diesen Zweck auf eine andere Weise zu erreichen. Ich schüttelte 30 Grm. sauren zuckersauren Kalis mit absolutem Alkohol, sättigte diesen unter Abkühlung mit salzsaurem Gas, filtrirte das abgeschiedene Chlorkalium ab, und leitete nun von Neuem 2 Stunden in das Filtrat salzsaures Gas ein, während ich es zum Kochen erhitzte. Darauf goſs ich es in eine Schale, die ich neben Schwefelsäure und Aetzkalk unter eine Glocke brachte. Als die Masse Syrupsdicke angenommen hatte und nur noch wenig nach Salzsäure roch, brachte ich sie unter die Glocke der Luftpumpe über ein Gefäſs mit Schwefelsäure, das mit Aetzkalk dicht umlegt war, um das Eindringen des immer noch vorhandenen salzsauren Gases in die Luftpumpe zu verhindern, bis jede Spur freier Salzsäure entfernt war. Die dicke syrupartige Masse enthielt kein Chlor mehr, wohl aber Kali, das jedoch als kohlensaures Salz zurückblieb, wenn eine Probe derselben verbrannt wurde. Offenbar war die geringe Menge des in dem Salzsäure enthaltenden Alkohol gebliebenen Chlorkaliums durch das Verdunsten der Masse unter der Luftpumpe unter dem Einfluſs des nicht in den Aether umgewandelten Theils der Zuckersäure zersetzt und zuckersaures Kali gebildet worden.

Um nun den Zuckersäureäther auszuziehen, mischte ich die zähe Masse mit etwas absolutem Alkohol, und dann mit alkohol- und wasserfreiem Aether. Dabei blieb ein Theil ungelöst, der in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Baryt gesättigt wurde, um zu untersuchen, ob sich vielleicht ätherzuckersaures Baryt bilden würde. Mit dem überschüssigen kohlensauren Baryt gemengt blieb eine reichliche Menge zuckersaurer Baryterde, wovon auch das Filtrat enthalten muſste, da dieses Salz in Wasser nicht unlöslich ist. Es wurde unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure verdunstet, bis nur noch wenig Flüssigkeit übrig blieb. Das dabei ausgeschiedene Salz wurde mit Wasser gewaschen, und die Menge der Baryterde in demselben bestimmt.

0,3836 Grm. dieses bei 110° bis 120° C. getrockneten Barytsalzes lieferten 0,2162 Grm. kohlensaure Baryterde, entsprechend 0,1679 Grm. Baryterde oder 43,77 Proc.

Man sieht hieraus, dafs es ziemlich reiner zuckersaurer Baryt war, welcher 44,38 Proc. Baryt enthält. Die vom zuckersauren Baryt zuerst abfiltrirte wässerige Flüssigkeit wurde mit absolutem Alkohol gemischt, wodurch ein weifser Niederschlag entstand, der mit dem Fällungsmittel gewaschen wurde.

0,2616 Grm. dieses Salzes lieferten 0,1464 Grm. kohlensaure Baryterde, enthielten also 0,1137 Grm. oder 43,46 Proc. Baryterde. Also auch dieses Salz bestand aus ziemlich reinem zuckersaurem Baryt.

Die alkoholische Flüssigkeit wurde endlich von Neuem über Schwefelsäure unter der Luftpumpe verdunstet, wobei sich wieder aber nur eine geringe Menge eines festen Körpers ausschied, der nun nicht mehr zuckersaurer Baryt seyn konnte. Er wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die Untersuchung ergab, dafs die hierin nicht lösliche Substanz zum gröfsten Theil aus Chlorbaryum bestand. Ihre Menge war nur sehr gering. Was nun im absoluten Alkohol gelöst geblieben war, betrug so wenig, dafs es nicht weiter untersucht werden konnte.

Von der ätherischen Lösung, von der die Substanz, deren Untersuchung so eben beschrieben ist, abfiltrirt worden war, wurde nun bei möglichst gelinder Temperatur der Aether abdestillirt, und der Rückstand unter der Luftpumpe bis zur möglichsten Trockenheit eingedunstet und nun mit wasser- und alkoholfreiem Aether geschüttelt. Nachdem die Masse 48 Stunden gestanden hatte, hatte sich die im Aether nicht gelöste syrupartige Substanz in eine krystallinische Masse verwandelt, in welcher bis drei Linien lange Krystalle kenntlich waren. Der Aether hatte Zuckersäureäther aufgelöst, aber es gelang nicht daraus diesen Körper im reinen Zustande zu erhalten.

Die krystallinische Masse, welche im Aether ungelöst geblieben war, wurde in wenig Wasser gelöst und etwas

kohlensaurer Baryt hinzugesetzt. Da kein Brausen merklich war, so filtrirte ich die Flüssigkeit vom kohlensauren Baryt wieder ab, und fand in dem Filtrat in der That nur eine Spur Baryt. Beim Verdunsten der Lösung unter der Luftpumpe krystallisirte die Substanz wieder heraus, als die Lösung syrupdick geworden war. In diesen Krystallen fand ich eine kleine Menge Kali und eine Spur Baryt. Um sie zu reinigen, namentlich den Baryt wieder fortzuschaffen, der möglicher Weise die Reinigung der Verbindung erschweren konnte, wurde die wässerige Lösung der Krystallmasse mit etwas schwefelsaurem Kali versetzt, die Mischung unter der Luftpumpe zur Trocknifs gebracht, und in warmem absoluten Alkohol gelöst. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirte die Substanz wieder heraus. Als sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt war, zeigte sich, dafs sie vollkommen frei von unorganischer Substanz war.

Ehe ich die Eigenschaften derselben anführe, will ich die bei der Analyse erhaltenen Zahlen angeben. Leider konnte ich nur zwei Analysen machen, da die Menge der gewonnenen Substanz zu gering war.

Zur Analyse wurden die lufttrocknen Krystalle zerrieben und nur unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure getrocknet. Zur Wägung der Substanz in dem Schiffchen bediente ich mich des Apparatchens, welches ich bei der Analyse des Zuckersäureäthers (siehe S. 215) benutzt hatte. Durch dieses Trocknen nahmen die zerriebenen Krystalle nur um ein sehr Unbedeutendes an Gewicht ab.

I. 0,2182 Grm. der Substanz lieferten 0,3477 Grm. Kohlensäure und 0,1075 Grm. Wasser, entsprechend 0,09483 Grm. oder 43,46 Proc. Kohlenstoff und 0,1194 Grm. oder 5,47 Proc. Wasserstoff.

II. 0,2575 Grm. derselben gaben 0,4101 Grm. Kohlensäure und 0,1295 Grm. Wasser, d. h. 0,11185 Grm. oder 43,44 Proc. Kohlenstoff und 0,01439 Grm. oder 5,50 Proc. Wasserstoff.

| | I. | II. | berechnet | |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 43,46 | 43,44 | 43,64 | 8 C |
| Wasserstoff | 5,47 | 5,59 | 5,45 | 6 H |
| Sauerstoff | 51,07 | 50,97 | 50,91 | 7 O |
| | 100. | 100. | 100. | |

Diese Substanz bildete farblose durchsichtige, schmale, langgestreckte, unsymmetrische, sechsseitige Säulen mit Winkeln von etwa 60°, 140° und 160°. Als Endigung erscheint ein Flächenpaar, das auf die scharfe Kante gerade aufgesetzt ist und das nach wiederholten Messungen unter dem Mikroskop so wohl mit einander, als mit beiden scharfen Seitenkanten Winkel von nahezu 120° bildet. Mein verehrter Freund und College Girard, dem ich zunächst diese Angaben verdanke, vermochte wegen der Unvollkommenheit der Krystalle keine genaueren Messungen auszuführen. Sie besafsen bis ½ Zoll Länge, waren in Wasser sehr leicht löslich, schwerer in Alkohol, namentlich in kaltem. In heifsem Alkohol lösten sie sich viel leichter, so dafs sie aus der Alkohollösung gut umkrystallisirt werden konnten. Die concentrirte Alkohollösung konnte durch Aether nicht gefällt werden, obgleich die Substanz in Aether kaum auflöslich war. Wurde die Lösung derselben in möglichst wenig absoluten Alkohols zugedeckt sich selbst überlassen, so schied sich beim Erkalten daraus nichts ab. Wurde dann aber ein Krystall derselben Substanz in die Flüssigkeit gebracht, so erstarrte die ganze Flüssigkeit. Die Substanz bildet also übersättigte alkoholische Lösungen. Diese werden auch durch Aether präcipitirt. Die concentrirte wässerige Lösung dieser Krystalle reagirt merklich sauer, obgleich sie aus kohlensaurem Baryt, wie ich oben erwähnt habe, die Kohlensäure nicht auszutreiben vermag.

Beim Erhitzen bis 100° bis 110° C. schmelzten die Krystalle zu einer gelblichen Flüssigkeit, die sauer reagirt, in vielem Alkohol auflöslich ist, aus der aber die Substanz nicht wieder herauskrystallisirt. Durch salpetersaures Silberoxyd und Ammoniak konnte in der wässerigen Lösung diese durch Hitze veränderten Substanz in der Wärme die

bekannte Reaction der Zuckersäure sehr schön hervorgebracht werden. Als eine andere Probe derselben Substanz mit Kali neutralisirt und mit Essigsäure angesäuert worden war, bildeten sich einige Krystalle von saurem zuckersaurem Kali. Die Krystalle selbst gaben, als sie in Wasser gelöst und mit etwas Kalihydrat gekocht worden waren, beim Zusatz von Essigsäure zu der concentrirten Lösung starke Abscheidung eines schwer löslichen Salzes, welches von dem sauren zuckersauren Kali nicht unterschieden werden konnte. Es wurde mehrmals umkrystallisirt, und das Barytsalz daraus dargestellt, welches analysirt wurde. Zur Elementaranalyse war seine Menge zu gering. Ich begnügte mich daher eine möglichst genaue Bestimmung der Baryterde in demselben auszuführen.

0,123 Grm. dieses Barytsalzes lieferten 0,070 Grm. kohlensaure Baryterde, entsprechend 0,0544 Grm. oder 44,23 Proc. Baryterde. Die zuckersaure Baryterde enthält 44,38 Proc. Basis.

Hieraus folgt, dafs die untersuchten Krystalle unter dem Einflufs des Kalihydrats wieder in Zuckersäure übergehen.

Geht man von diesen Zersetzungserscheinungen aus, so kann die analysirte Substanz nur entweder eine Aethylverbindung oder eine Verbindung seyn, welche sich von der Zuckersäure durch einen Mindergehalt an Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnifs unterscheidet, wie sie im Wasser enthalten sind. Letzteres ist nun nicht der Fall. Der Wasserstoffgehalt ist dazu zu grofs im Verhältnifs zum Sauerstoff. Denn das reine Hydrat der Zuckersäure enthält nur 3,8 Proc. Wasserstoff, dagegen 61,5 Proc. Sauerstoff. Die Substanz mufs daher eine Aethylverbindung seyn. In diesem Falle mufs die oben aufgestellte empirische Formel verdoppelt werden. Sie wird dann $C^{16}H^{12}O^{14}$, und in diesem Falle kann die Formel für diesen Körper nach der Typentheorie nur geschrieben werden entweder

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^{6}O^{10} \\ C^{4}H^{5}, H \end{matrix}\right\} O^{4} \quad \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5}O^{8} \\ C^{4}H^{5}, H, H \end{matrix}\right\} O^{6} \text{ oder } \left.\begin{matrix} C^{12}H^{7}O^{12} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix}\right\} O^{2}.$$

Da die Substanz sauer reagirt, so kann nur eine der bei-

den ersten Formeln die richtige seyn. Die erste ist deshalb nicht wahrscheinlich, weil sie die Zusammensetzung der Monoäthylcitronensäure ausdrückt, die bei ihrer Zersetzung durch Alkalien keinenfalls Zuckersäure liefern kann, wie die untersuchte Substanz. Ich halte daher die zweite Formel für die richtige.

Nach unserer Kenntnifs der Zusammensetzung der Zuckersäure müfste die Aetherzuckersäure folgende Zusammensetzung haben: $\left.\begin{matrix} C^{12}H^{8}O^{12} \\ (C^{4}H^{5})H \end{matrix}\right\} O^{4}$, das heifst, sie müfste zwei Atome Wasserstoff und Sauerstoff mehr enthalten, als in der untersuchten Substanz gefunden ist. Diese Differenz kann entweder dadurch bedingt seyn, dafs letztere die Aethersäure einer neuen, durch die Zersetzung mittelst Kalihydrat aber unter Wasseraufnahme in Zuckersäure übergehenden Säure ist, oder darin, dafs die meisten zuckersauren Salze noch Wasser chemisch gebunden zurückhalten, das bei einer Temperatur, bei der die Säure nicht zersetzt wird, nicht ausgetrieben werden kann, während obige Aethersäure wasserfrei ist. Dann mufs die Zusammensetzung des Hydrats der Zuckersäure durch die Formel $\left.\begin{matrix} C^{12}H^{6}O^{10} \\ H\ H \end{matrix}\right\} O^{4}$ ausgedrückt werden. Für letztere Ansicht scheint der Umstand zu sprechen, dafs einige der von mir analysirten Salze der Zuckersäure weniger Wasserstoff geliefert haben, als bei der Formel $\left.\begin{matrix} C^{12}H^{8}O^{12} \\ H,\ H \end{matrix}\right\} O^{4}$ erwartet werden mufste. Namentlich war diefs bei dem Wismuthsalz der Fall.

Um diese Frage zu entscheiden, mufste ich eine gröfsere Menge der Substanz darzustellen suchen. Denn die kleine Menge, welche ich im reinen Zustande erhalten hatte, war durch die beschriebenen Versuche verbraucht. Allein trotz dem, dafs ich möglichst die Umstände innezuhalten suchte, unter denen sich diese Substanz gebildet hatte und unter denen sie abgeschieden worden war, gelang es in mehreren Versuchen nicht, sie nochmals zu gewinnen. Das

in dem vorigen enthaltene ist daher alles, was ich über sie angeben kann.

Ich versuchte nun nach einer anderen Methode die Chlorcalciumverbindung des Zuckersäureäthers auf kürzerem Wege darzustellen. Ich ging dabei von dem Gedanken aus, dafs der so leicht zersetzbare Zuckersäureäther beständiger seyn möchte, wenn er bei seiner Entstehung Chlorcalcium vorfindet, zu dem er Verwandtschaft hat. Ich stellte daher zuckersaure Kalkerde dar, mischte sie mit absolutem Alkohol, und leitete durch die Mischung trockenes salzsaures Gas. Die Wirkung desselben war zuerst die, den zuckersauren Kalk aufzulösen. Indem sich aber die Flüssigkeit erhitzte, schieden sich kleine Krystalle aus, die endlich so reichlich wurden, dafs die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarrte. Diese Kryställchen waren die gewünschte Verbindung. Um sie zu reinigen, mufs man sie auf ein Filtrum bringen, jedoch da sie in absolutem Alkohol nicht ganz unlöslich sind, nicht mit dieser Flüssigkeit waschen, sondern nach möglichstem Abtropfen der Mutterlauge zwischen Fliefspapier stark auspressen, dann nochmals mit absolutem Alkohol anreiben und von Neuem pressen. Statt dessen kann man sie auch nach dem ersten Auspressen einige Tage unter einer Glocke neben Schwefelsäure und Aetzkalk stehen lassen, bis sie nicht mehr nach Salzsäure riechen und vollkommen trocken sind. Endlich wurden sie in Wasser gelöst und durch sehr allmähliches Verdunsten neben Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht.

Ein Versuch lehrte, dafs diese Verbindung durch Kochen mit Wasser zersetzt wird. Denn als eine nicht concentrirte Lösung derselben gekocht und im Wasserbade zum Syrup abgedampft worden war, löste sich der Rückstand ganz in absolutem Alkohol auf. Auch zerflossen die Krystalle, die sich anfangs gebildet hatten, während die unveränderte Verbindung wenigstens in nicht zu feuchter Luft beständig ist. Kochhitze ist selbst nicht einmal er-

forderlich, um die Zersetzung einzuleiten. Schon bei einer Temperatur von 60° bis 80° C. tritt dieselbe ein. Ja selbst in der Kälte leitet Wasser allmählich eine Zersetzung ein, jedoch weit langsamer. Um die Krystalle, welche sich beim Verdunsten der wäfsrigen Lösung der Verbindung bilden von den gleichzeitig etwa gebildeten Zersetzungsproducten zu befreien, braucht man sie nur mit absolutem Alkohol zu waschen.

Wegen dieser Leichtzersetzbarkeit der Verbindung des Zuckersäureäthers mit Chlorcalcium darf man auch die alkoholischen Flüssigkeiten, die man durch das Reinigen der Krystalle erhält, nicht im Wasserbade abdampfen, um die darin gelöste Substanz wieder zu gewinnen. Die Verbindung wird dadurch zersetzt. Folgender Versuch lehrt, dafs hierbei der Zuckersäureäther offenbar unter Alkoholbildung einfach in Zuckersäure übergeht. Löst man nämlich die abgedampfte Masse in absolutem Alkohol und leitet, mag dabei eine klare Lösung oder eine Trübung entstehen, salzsaures Gas hindurch, so scheidet sich die Verbindung von Neuem in kleinen Krystallen aus. Hatte der Alkohol eine Trübung veranlafst, so war die Zuckersäure zum Theil in zuckersaure Kalkerde übergegangen, indem sie einen Theil des Chlorcalciums unter Salzsäureentwickelung zersetzt hatte. In diesem Fall trat dieselbe Erscheinung ein, welche bei der Darstellung dieser Verbinduug beobachtet wird; die Flüssigkeit klärte sich nämlich, bevor sie die Krystalle derselben absetzte.

Dafs diese krystallisirbare Substanz die Chlorcalciumverbindung ist, geht aus den Resultaten der Analysen hervor, die damit ausgeführt worden sind.

I. 0,5405 Grm. der Krystalle lieferten unter der Luftpumpe getrocknet 0,2356 Grm. Chlorsilber und 0,0856 Grm. kohlensaure Kalkerde entsprechend 0,05825 Grm. oder 10,78 Proc. Chlor und 0,03424 Grm. oder 6,33 Proc. Calcium.

II. 0,4456 Grm. derselben gaben 0,1955 Grm. Chlorsilber und 0,0690 Grm. kohlensaure Kalkerde, entsprechend

0,04834 Grm. oder 10,85 Proc. Chlor und 0,0276 Grm. oder 6,19 Proc. Calcium.

III. 0,3367 Grm. der Verbindung lieferten 0,4394 Grm. Kohlensäure und 0,1685 Grm. Wasser. Aus dem Rückstand im Schiffchen, der aus Aetzkalk, kohlensaurem Kalk, Chlorcalcium und etwas Kohle bestand, wurden in der früher beschriebenen Weise noch 0,0088 Grm. Kohlensäure und 0,0025 Grm. Kohle gewonnen. Hiernach beträgt die Gesammtmenge des Kohlenstoffs 0,12474 Grm. oder 37,05 Proc., die des Wasserstoffs 0,01872 Grm. oder 5,56 Proc.

IV. Aus 0,3194 Grm. derselben erhielt ich 0,4162 Grm. Kohlensäure und 0,1630 Grm. Wasser. Zu ersterer kommen noch 0,0124 Grm. Kohlensäure und 0,0019 Grm. Kohle aus der Asche. Es wurden also erhalten 0,11879 Grm. oder 37,20 Proc. Kohlenstoff und 0,01811 Grm. oder 5,67 Proc. Wasserstoff.

Die analysirte Substanz hat daher folgende Zusammensetzung:

| | I. | II. | III. | IV. | berechnet | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | — | — | 37,05 | 37,20 | 37,33 | 20 C |
| Wasserstoff | — | — | 5,56 | 5,67 | 5;60 | 18 H |
| Sauerstoff | — | — | — | — | 39,81 | 16 O |
| Chlor | 10,78 | 10,85 | — | — | 11,04 | 1 Cl |
| Calcium | 6,33 | 6,19 | — | — | 6,22 | 1 Ca |
| | | | | | 100. | |

Die Eigenschaften dieses Körpers sind schon weiter oben angegeben worden. Die Form der Krystalle desselben ist eine rhombische Säule, deren Winkel etwas gröfser, als 60° zu seyn scheint, auf deren scharfe Kante eine schiefe Endfläche unter 95° bis 100° aufgesetzt ist, deren Vorherrschen die Krystalle tafelartig erscheinen läfst. Mein verehrter College Professor Girard, dem ich diese Angaben verdanke, hat sich vergebens bemüht, genauere Winkelmessungen auszuführen, theils weil die Krystalle nicht sehr vollkommen ausgebildet waren, theils weil sie in feuchter Luft, also in der Nähe des Beobachters sehr leicht feucht werden.

Da es mir nun gelungen war, eine Methode zu finden um mit grofser Leichtigkeit grofse Mengen wenigstens einer Verbindung des Zuckersäureäthers im reinen Zustande darzustellen, so versuchte ich nun aus dieser Verbindung den reinen Zuckersäureäther abzuscheiden. Diefs geschah auf folgende Weise:

Eilf Theile der Chlorcalciumverbindung des Zuckersäureäther wurden in wenig Wasser gelöst, etwas Alkohol hinzugesetzt und nun eine Lösung von sechs Theilen krystallisirten schwefelsauren Natrons in einer möglichst kleinen Menge lauen Wassers hinzugesetzt. Die Mischung, in der sofort ein Niederschlag von schwefelsaurem Kalk entstand, wurde unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure möglichst schnell zur Trockne gebracht, und nun in einer sehr kleinen Menge absoluten Alkohols vertheilt. Zu dieser Mischung wurde darauf eine bedeutende Menge wasserfreien Aethers gegossen, und die filtrirte ätherische Lösung wieder so schnell als möglich unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet. Dabei blieb eine vollkommen wasserhelle, syrupartige Flüssigkeit zurück, welche bitter schmeckte und beim Erhitzen unter allmählicher Bräunung einen Geruch ausstiefs, der nur mit dem Geschmack der Wallnüsse verglichen werden kann. Beim Verbrennen blieb eine kaum merkbare Menge Asche zurück, die aus Chlornatrium bestand.

Als diese syrupartige Substanz noch längere Zeit der Austrocknung überlassen wurde, fand sich beim Hervornehmen der Schale unter der Glocke der Luftpumpe ein Theil fest geworden. Von einem Punkte aus hatte sich eine concentrisch strahlige Krystallisation eingestellt, die nun an der Luft schnell weiter fortschritt. Die Masse erstarrte nun ähnlich krystallinisch, wie reine Stearinsäure oder Palmitinsäure. Von Krystallflächen war darin nichts zu entdecken, doch war die Structur vollkommen krystallinisch. An den Wänden der Schale, die die Substanz in ganz dünner Schicht überzog, bildeten sich concentrisch gruppirte lange Nadeln, die dem Wawellit täuschend ähnlich waren. Der Zucker-

säureäther (die weiter unten gegebenen Resultate der Analysen dieses Körpers werden darthun, dafs er eben der reine Zuckersäureäther ist) ist also im reinsten Zustand eine feste, weifse krystallinische Substanz. Ich bezweifle nicht, dafs es gelingen würde, ihn auch in deutlichen Krystallen zu gewinnen, wenn man ihn in grofsen Massen darstellen wollte. Allein dazu dürften einige Lothe nicht genügen. Der Geschmack des Zuckersäureäthers ist bitter. Erhitzt man ihn, so schmilzt er sehr leicht, fängt sehr bald an zu kochen, bräunt sich aber dann und zersetzt sich. Er ist also nicht unzersetzt flüchtig. Die Dämpfe, die sich beim Erhitzen desselben bilden, haben einen eigenthümlichen Geruch, der sich mit dem Geschmack der Wallnüsse am besten vergleichen läfst. In Wasser und Alkohol ist er äufserst leicht löslich. Aus feuchter Luft zieht er schnell Wasser an, in ziemlich trockener Luft erhält er sich aber lange ohne zu zerfliefsen. In Aether löst er sich ebenfalls aber doch schwerer, namentlich, wenn dieser frei von Alkohol und Wasser ist. Fügt man zu einer ganz concentrirten Lösung des Zuckersäureäthers in absolutem Alkohol, eine ebenfalls alkoholische Chlorcalciumlösung, so entsteht in den meisten Fällen kein Niederschlag selbst nicht nach längerer Zeit. Wirft man dann aber nur ein sehr kleines Kryställchen der Chlorcalciumverbindung des Zuckersäureäthers hinein, so beginnt langsam die Krystallbildung. Der sich bildende Niederschlag kann durch Zusatz eines gleichen Volums Aether noch bedeutend vermehrt werden. Auch wenn man die Mischung für sich oder auch unter Zusatz von etwas Salzsäure enthaltendem Alkohol kochend etwas eindampft, bilden sich bald die Krystalle.

Die Zusammensetzung dieses unter der Luftpumpe vollständig ausgetrockneten Körpers wurde durch folgende zwei Analysen ermittelt:

I. 0,3135 Grm. der Substanz lieferten 0,5157 Grm. Kohlensäure, 0,1906 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,0007 Grm. Asche. Die Menge des reinen Aethers betrug also 0,3128 Grm. Die Substanz enthielt also 0,14065 Grm.

oder 44,97 Proc. Kohlenstoff und 0,02118 Grm. oder 6,77 Proc. Wasserstoff.

II. 0,2627 Grm. derselben gaben 0,4306 Grm. Kohlensäure und 0,1574 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,0006 Grm. Asche. 0,2621 Grm. des Aethers enthielten also 0,11744 Grm. Kohlensäure und 0,01749 Grm. Wasser, 100 Theile also 44,81 Kohlensäure und 6,67 Wasser.

| | I. | II. | berechnet | |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 44,97 | 44,81 | 45,11 | 20 C |
| Wasserstoff | 6,77 | 6,67 | 6,77 | 18 H |
| Sauerstoff | 48,26 | 48,52 | 48,12 | 16 O |
| | 100. | 100. | 100. | |

Wenn es mir hiernach gelungen ist, den Zuckersäureäther rein darzustellen, so war es doch nicht möglich, in den Nebenproducten bei Bildung desselben eine Aetherzuckersäure aufzufinden. Denn die weiter oben beschriebene Aethersäure enthält zwei Atome Wasser weniger, als die Aetherzuckersäure enthalten mufs, wenn wir $C^{12}H^{10}O^{16}$ als die wahre Formelzusammensetzung der Zuckersäure ansehen. Auch durch anhaltendes Kochen einer Lösung von Zuckersäure in absolutem Alkohol bildet sich keine Aethersäure. Als eine solche Lösung, die vierstündigem Kochen ausgesetzt gewesen war, mit gepulvertem Marmor gesättigt worden war, wurde durch Filtration eine Flüssigkeit erhalten, die beim Verdunsten einen Syrup hinterliefs, in welchem sich einige Kryställchen aussonderten. Aether zog daraus eine grofse Menge aus, die wieder als Syrup zurückblieb, als der Aether verdunstet wurde. Sie enthielt nur eine Spur Kalk, schmeckte bitter, war nicht sauer, bestand daher im Wesentlichen aus Zuckersäureäther. Das in Aether nicht Lösliche ward mit absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösung unter der Luftpumpe verdampft, wobei nur eine so geringe Menge Substanz zurückblieb, dafs es nicht möglich war, sie näher zu untersuchen. Das im Alkohol nicht Lösliche bestand aus zuckersaurer Kalkerde. Wenigstens gelang es nicht auf den gewöhnlichen Wegen ein ätherzuckersaures Salz daraus darzustellen.

Ein Versuch die Amidverbindung der Zuckersäure darzustellen hat keinen günstigen Erfolg gehabt. Als durch eine Lösung des Zuckersäureäthers in absolutem Alkohols und viel wasserfreiem Aethers Ammoniakgas geleitet wurde, schied sich eine braungelbe, syrupartige Flüssigkeit auf dem Boden des Gefäfses ab, während einige wenige Kryställchen sich an den Wänden des Glases ansetzten. Der Aether wurde entfernt, und die Masse in Wasser gelöst. Beim Eindampfen dieser Lösung im Wasserbade entwich reichlich Ammoniak und die zur Trockne gebrachte Lösung löste sich in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht, und beim Erkalten schied sich saures zuckersaures Ammoniak aus. Wenn daher auch vielleicht anfangs Saccharylamid gebildet war, so ist es doch durch Wasser in zuckersaures Ammoniak verwandelt worden. Ich behalte mir vor, zu versuchen, ob, wenn bei der Einwirkung des Ammoniaks auf den Zuckersäureäther die Gegenwart des Wassers vollkommen vermieden wird, diese Amidverbindung erhalten werden kann.

Die aus vorstehender Arbeit hervorgehenden Resultate lassen sich in Folgendem zusammenfassen:

1) Es wird eine Methode beschrieben, mit Hülfe welcher man mehr als 10 Procent des angewendeten Zuckers an reinem sauren zuckersauren Kali erhält.

2) Durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung der Zuckersäure in absolutem Alkohol in der Kochhitze bildet sich zwar Zuckersäureäther; es gelingt jedoch nicht ihn auf diese Weise im reinen Zustande zu gewinnen.

3) Bei dieser Operation entsteht als Nebenprodukt eine kleine Menge einer in Wasser nicht löslichen Substanz, aus welcher durch Auflösen in Alkohol und freiwilliges Verdunsten neben einer öligen Substanz eine krystallisirte gewonnen werden kann, deren Eigenschaften so viel wie möglich studirt wurden, deren Zusammensetzung aber wegen Mangels an Material nicht ermittelt werden konnte.

4) Bei einem dieser Versuche wurde eine krystallisirbare Aethersäure in geringer Menge erhalten, die nicht die Zu-

sammensetzung, welche die Aetherzuckersäure haben müfste, besitzt, sondern zwei Atome Wasser weniger enthält, also wahrscheinlich als die Aethersäure einer zwei Atome Wasser weniger als die Zuckersäure enthaltenden Säure zu betrachten ist. Es gelang nicht diese Säure in gröfserer Menge darzustellen. Ihre empirische Formel ist $C^{16}H^{12}O^{14}$.

5) Wird Zuckersäure mit Chlorcalcium anhaltend bei 50° C. erhitzt, bis fast alles Wasser verdunstet ist, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure und zuckersaure Kalkerde bildet sich.

6) Eine krystallisirbare Verbindung des Zuckersäureäthers mit Chlorcalcium entsteht unter günstigen Umständen, wenn die Lösung von Zuckersäure in absolutem Alkohol, in welchen salzsaures Gas hindurchgeleitet ist, mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und die Lösung bei gelinder Wärme eingedampft wird oder leichter und sicherer, wenn man zuckersaure Kalkerde in. wenig Alkohol vertheilt und salzsaures Gas hindurchleitet. Diese Verbindung hat die empirische Formel $C^{20}H^{18}O^{16} + ClCa$.

7) Versuche, ähnliche Verbindungen des Chlorcalciums mit den Aethern der Citronen-, Weinstein- und Apfelsäure darzustellen, führten zu keinem günstigen Resultate.

8) Durch Zersetzung der Chlorcalciumverbindung des Zuckersäureäthers mittelst schwefelsauren Natrons und Extraction mit Aether kann der reine Zuckersäureäther dargestellt werden, der eine feste, leicht Feuchtigkeit anziehende Substanz ist. Seine Zusammensetzung wurde gleich der empirischen Formel $C^{20}H^{18}O^{16}$ gefunden.

9) Aetherzuckersäure von der Formel $C^{16}H^{14}O^{16}$ konnte nicht erzeugt werden, weder durch Kochen der reinen Zuckersäure mit absolutem Alkohol, wodurch vielmehr eine ziemliche Quantität Zuckersäureäther freilich im unreinen Zustande entstand, noch wurde sie als Nebenproduct bei der Zuckersäureäthererzeugung bemerkt.

10) Ein Versuch, die Amidverbindung der Zuckersäure durch Einwirkung von Ammoniakgas auf den in Aether gelösten Zuckersäureäther darzustellen, mifslang wohl nur

deshalb, weil nicht mit genügender Sorgfalt die Gegenwart jeder Spur Wassers vermieden worden war, wodurch die Bildung des zuckersauren Ammoniaks veranlafst wurde. Er soll mit Vermeidung dieses Fehlers wiederholt werden.

## IV. *Ueber die mittlere Länge der Wege, welche bei der Molecularbewegung gasförmiger Körper von den einzelnen Molecülen zurückgelegt werden; nebst einigen anderen Bemerkungen über die mechanische Wärmetheorie; von R. Clausius.*

1. In der im Februarhefte dieser Annalen enthaltenen Abhandlung von Buijs-Ballot »über die Art von Bewegung, welche wir Wärme und Elektricität nennen«, sind gegen die Ansichten, welche Joule, Krönig und ich über die Molecularbewegungen in gasförmigen Körpern ausgesprochen haben, einige Einwendungen gemacht, unter denen besonders folgende hervorzuheben ist. Es wird darauf hingedeutet, dafs, wenn die Molecüle sich geradlinig bewegten, dadurch eine schnelle Vermischung von Gasmassen, welche mit einander in Berührung sind, entstehen müfste, was in der Wirklichkeit nicht stattfindet. Zum Beweise des Letzteren werden auf S. 250 folgende Thatsachen angeführt. »Wie kommt es denn, dafs Tabacksrauch sich in Zimmern so lange in unbewegten Lagen ausbreitet?« und dieselbe Erscheinung wird auch von Rauchwolken in freier Luft erwähnt. Ferner: »wenn in einer Ecke eines Zimmers Schwefelwasserstoff- oder Chlorgas entwickelt wird, so verstreichen ganze Minuten ehe man es in der anderen Ecke riecht, während doch die Gastheilchen das Zimmer in einer einzigen Sekunde hunderte Male hätten durchlaufen müssen.« Endlich: »wie könnte denn auch Kohlensäuregas in einem offenen Gefäfse so lange verweilen?«

Da diese Einwendungen auf den ersten Blick als sehr schlagend erscheinen können, so halte ich es für nöthig, durch besondere Betrachtungen nachzuweisen, daſs die angeführten Thatsachen mit der Theorie von der geradlinigen Bewegung der Molecüle ganz wohl vereinbar sind. Die Anregung dieses Gegenstandes durch Hrn. Buijs-Ballot ist mir sogar in sofern angenehm, als sie mir eine erwünschte Gelegenheit darbietet, den betreffenden Theil der Theorie, welchen ich in meiner früheren Abhandlung vielleicht etwas zu kurz behandelt habe, zu vervollständigen, und dadurch ferneren Miſsverständnissen vorzubeugen.

2. Es wird in den Einwendungen vorausgesetzt, daſs die Molecüle bedeutende Strecken in gerader Linie durchlaufen, was besonders in der zweiten bestimmt hervortritt, wo gesagt wird, daſs ein Molecül in Einer Sekunde das Zimmer viele Male hätte durchlaufen müssen. Diese Voraussetzung darf aber in keiner Weise als eine nothwendige Folge der von mir ausgesprochenen Ansichten über den Zustand der Gase betrachtet werden. Ich habe unter den Bedingungen, welche erfüllt seyn müſsten, wenn für ein Gas das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz ganz streng gültig seyn sollte, folgende angeführt, »daſs die Theile des von einem Molecüle beschriebenen Weges, auf welchem die Molecularkräfte von Einfluſs sind, indem sie die Bewegung des Molecüls in Richtung oder Geschwindigkeit merklich ändern, gegen die Theile des Weges, auf welchem die Kräfte als unwirksam betrachtet werden können, verschwinden.« Bei den in der Wirklichkeit vorhandenen Gasen ist nun das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz nicht streng, sondern nur angenähert gültig, und daraus folgt, daſs bei ihnen jene ersten Theile des Weges gegen den ganzen Weg zwar kleine, aber nicht gerade verschwindend kleine seyn müssen. Da nun eine der Grundbedingungen, auf welchen die ganze Theorie beruht, die ist, daſs die Molecularkräfte nur bis in geringe Entfernungen von den Molecülen merkbar sind, so kann ein Weg, der im Verhältniſs zur Wirkungssphäre

eines Molecüls grofs ist, doch, absolut genommen, noch sehr klein seyn.

Man kann sich durch einige einfache Betrachtungen eine ungefähre Vorstellung von der mittleren Gröfse der Wege, welche die einzelnen Molecüle zurücklegen, bilden, und ich will versuchen dieses im Folgenden auseinanderzusetzen.

3. Dazu wird es zweckmäfsig seyn, zunächst einige Bemerkungen darüber vorauszuschicken, wie man sich die Molecularkräfte möglicherweise vorstellen kann, und was man sich demgemäfs unter der Wirkungssphäre zu denken hat. Diese Bemerkungen sind nicht als ein wesentlicher Bestandtheil der weiterhin folgenden Entwickelung zu betrachten, sondern sollen nur dazu dienen, die Ideen zu fixiren.

Wenn wir von den Kräften der chemischen Verwandtschaft absehen, und nur solche Molecüle betrachten, die chemisch gegen einander indifferent sind, so glaube ich, dafs man noch zwei Kräfte unterscheiden mufs, dafs nämlich bei der Annäherung zweier Molecüle zuerst eine Anziehungskraft wirkt, welche schon in einiger Entfernung anfängt merkbar zu werden, und mit Abnahme der Entfernung wächst; dafs dann aber, wenn die Molecüle in unmittelbare Nähe zu einander gelangt sind, eine Kraft eintritt, welche sie wieder auseinander zu treiben sucht. Wie man sich die letzteren denken will, ob so wie bei festen elastischen Körpern, die erst, wenn sie in wirklicher Berührung sind, und mit einer gewissen Kraft zusammengedrückt wurden, sich mit derselben Kraft wieder auseinander treiben, oder so dafs sie schon vor der wirklichen Berührung der Molecüle eintritt, ist für die hier beabsichtigte Betrachtung gleichgültig. Ebenso kann der Ursprung dieser Kräfte, ob man sie beide den ponderablen Massentheilchen selbst, oder eine von ihnen einem feineren Stoffe, mit dem die ponderablen Massentheilchen begabt seyn können, zuschreiben will, hier unerörtert bleiben.

Denken wir uns nun zwei Molecüle, die sich in solchen Richtungen bewegen, dafs sie, wenn sie diese Richtungen

unverändert beibehielten, nicht aufeinander stofsen, sondern in einiger Entfernung aneinander vorbeigehen würden, so können verschiedene Fälle eintreten. Ist die Entfernung sehr klein, so kommen die Molecüle, welche durch die schon aus einiger Entfernung wirkende Anziehungskraft noch mehr zu einander gezogen werden, sich so nahe, dafs die abstofsende Kraft wirksam wird und ein Abprallen der Molecüle stattfindet. Ist die Entfernung etwas gröfser, so erleiden die Bahnen der Molecüle nur durch die Anziehungskraft eine gewisse Richtungsänderung, ohne dafs die Abstofsungskraft dabei in Wirksamkeit treten kann. Endlich bei noch gröfseren Entfernungen ist der Einflufs der Molecüle auf einander ganz zu vernachlässigen.

Wie grofs die Entfernungen seyn müssen, damit das eine oder das andere eintritt, würde sich, selbst wenn man über die Molecularkräfte genaue Kenntnifs hätte, nicht allgemein bestimmen lassen, indem dabei auch die Geschwindigkeit der Molecüle und die gegenseitige Neigung ihrer Bahnen in Betracht kommen, indessen würde man doch *mittlere* Werthe dieser Entfernungen angeben können. Wir wollen daher annehmen, es sey als ein solcher Mittelwerth die Entfernung $\varrho$ gegeben, welche die Gränze zwischen dem ersten und zweiten Fall bildet, und deren Bedeutung wir noch etwas bestimmter folgendermafsen feststellen wollen. Wenn die Schwerpunkte zweier Molecüle solche Bewegungsrichtungen haben, dafs sie, wenn sie sich in diesen Richtungen geradlinig fortbewegten, in einer Entfernung an einander vorbeigehen würden, die gröfser als $\varrho$ ist, so ändern die Molecüle nur durch die gegenseitige Anziehung die Richtungen ihrer Bahnen etwas, ohne dafs eine auseinandertreibende Kraft zwischen ihnen eintritt; ist dagegen jene Entfernung kleiner als $\varrho$, so tritt auch die letztere Kraft in Thätigkeit, und es findet ein Abprallen der Molecüle statt.

Wenn wir nun unter *Zusammenstofs* zweier Molecüle nur den letzteren Fall verstehen, und dagegen die Richtungsänderungen, welche bei gröfseren Entfernungen durch

die Anziehung verursacht werden, aufser Acht lassen, so können wir für unsere hier beabsichtigten Batrachtungen eine um den Schwerpunkt des Molecüls als Centrum mit dem Radius $\varrho$ beschriebene Kugel als die *Wirkungssphäre* des Molecüls bezeichnen.

Ich will noch einmal hervorheben, dafs die hierbei gemachten speciellen Annahmen über die Natur der Molecularkräfte nicht als eine nothwendige Bedingung für die Gültigkeit der folgenden Entwicklungen anzusehen sind, sondern dafs sie nur dazu dienen sollten, der Vorstellung einen gewissen Anhaltspunkt zu geben, und dadurch das Verständnifs zu erleichtern. Wie man sich auch die Kräfte, durch welche die Molecüle ihre Bewegungsrichtungen gegenseitig ändern, denken mag, wenn man nur zugiebt, dafs ihre Wirkungen nur bis in sehr kleine Entfernungen merkbar sind, so wird man immer eine Entfernung als Gränzwerth annehmen können, mit der Bestimmung, dafs die Wirkungen in gröfsere Entfernungen hinaus vernachlässigt und nur die Wirkungen in kleineren Entfernungen berücksichtigt werden sollen, und eine mit dieser Entfernung beschriebene Kugel kann man dann als Wirkungssphäre bezeichnen.

4. Denkt man sich nun in einem gegebenen Raume eine grofse Menge von Molecülen, welche sich unregelmäfsig durcheinander bewegen, und wählt eins unter ihnen zur Betrachtung aus, so wird dieses bald hier bald dort gegen eins der anderen Molecüle stofsen, und von ihm abprallen, und es entsteht nun für uns die Frage, wie grofs die mittlere Weglänge zwischen zwei solchen Zusammenstöfsen ist, oder genauer ausgedrückt, *wie weit sich das Molecül durchschnittlich bewegen kann, bis sein Schwerpunkt einmal in die Wirkungssphäre eines anderen Molecüles kommt.*

Wir wollen diese Frage jedoch nicht ohne Weiteres in der vorstehenden Form behandeln, sondern wollen statt ihrer eine etwas einfachere stellen, welche mit ihr in sol-

cher Verbindung steht, dafs man aus der Lösung der einen auf die der anderen schliefsen kann.

Nimmt man an, dafs die in dem Raume befindlichen Molecüle nicht sämmtlich in Bewegung seyen, sondern dafs nur das eine zur Betrachtung ausgewählte Molecül sich bewege, und alle anderen in festen Lagen beharren, so wird auch unter diesen Umständen das bewegliche Molecül bald hier bald dort gegen eins der anderen stofsen, und man kann nun die Anzahl der Anstöfse, welche es in diesem Falle während einer Zeiteinheit erleidet, mit derjenigen vergleichen, welche es im Falle der allgemeinen Bewegung erleiden würde. Bei näherer Betrachtung des Gegenstandes überzeugt man sich bald, dafs die Anzahl der Anstöfse unter bewegten Molecülen gröfser seyn mufs, als unter ruhenden, oder was dasselbe ist, dafs die mittlere Länge der Wege, welche das betrachtete Molecül zwischen je zwei Anstöfsen zurücklegt, im ersteren Falle kleiner seyn mufs als im letzteren. Das Verhältnifs zwischen den beiden mittleren Weglängen läfst sich bestimmt berechnen, sobald die Geschwindigkeit der übrigen Molecüle im Verhältnifs zu der des betrachteten gegeben ist. Für unsere Untersuchungen ist nur der Fall von besonderem Interesse, wo die Geschwindigkeiten aller Molecüle *durchschnittlich* gleich grofs sind, wofür wir dann, wenn wir nur die *mittleren* Geschwindigkeiten betrachten, einfacher annehmen können, dafs alle Molecüle sich gleich schnell bewegen, und für diesen Fall erhält man folgendes Resultat. *Die mittleren Weglängen für die beiden Fälle, wo die übrigen Molecüle entweder sich ebenso schnell bewegen wie das betrachtete, oder in Ruhe sind, verhalten sich wie* $\frac{3}{4}$ : 1.

Der Beweis für die Richtigkeit dieses Verhältnisses würde nicht schwierig seyn, indessen ist es nicht nothwendig, dafs wir uns damit aufhalten, da es sich bei unserer Betrachtung über den mittleren Weg nicht darum handelt, den genauen Zahlenwerth desselben zu bestimmen, sondern nur einen ungefähren Begriff von seiner Gröfse zu erhalten, und daher auch die genaue Kenntnifs jenes Verhältnisses nicht er-

forderlich ist. Für unseren Zweck genügt es schon, wenn nur als feststehend angenommen werden darf, dafs der mittlere Weg unter bewegten Molecülen *nicht gröfser* seyn kann, als unter ruhenden, und das wird wohl ohne Weiteres zugestanden werden. Wir wollen daher unter dieser Voraussetzung die wirkliche Behandlung der Frage auf den Fall beschränken, *wo nur das betrachtete Molecül sich bewegt, während alle anderen in Ruhe sind.*

Aufserdem können wir noch, ohne irgend etwas an der Sache zu ändern, statt des bewegten Molecüls einen blofsen *bewegten Punkt* substituiren, da doch nur der Schwerpunkt des Molecüls in Betracht kommt.

5. Es sey also ein Raum gegeben, in welchem sich eine grofse Menge von Molecülen befindet, ohne regelmäfsige Anordnung, nur mit der Bedingung, dafs die Dichtigkeit überall gleich sey, d. h. dafs sich in gleichen Raumtheilen gleich viel Molecüle befinden. Die Bestimmung der Dichtigkeit kann auf eine für unsere Untersuchungen zweckmäfsige Weise dadurch geschehen, dafs angegeben wird, wie weit zwei einander zunächstliegende Molecüle von einander entfernt seyn würden, wenn die Molecüle cubisch angeordnet wären, d. h. so angeordnet, dafs man sich den ganzen Raum in lauter gleiche, sehr kleine würfelförmige Räume zerlegt denken könnte, in deren Eckpunkten die Centra der Molecüle lägen. Diese Entfernung, also die Seite eines der kleinen Würfel, wollen wir mit $\lambda$ bezeichnen, und wollen sie *den mittleren Abstand der Nachbarmolecüle* nennen.

Wenn nun durch diesen Raum ein Punkt sich geradlinig bewegt, so wollen wir uns senkrecht zu seiner Bewegungsrichtung den Raum in parallele Schichten zerlegt denken und bestimmen, *wie grofs die Wahrscheinlichkeit dafür ist, dafs der Punkt eine Schicht von der Dicke $x$ frei durchläuft, ohne die Wirkungssphäre eines Molecüls zu treffen.*

Nehmen wir zuerst eine Schicht von der Dicke 1, und bezeichnen die Wahrscheinlichkeit dafür, dafs der Punkt

beim Durchlaufen derselben keine Wirkungssphäre trifft, als Bruchtheil der Einheit, mit $a$, so ist die entsprechende Wahrscheinlichkeit für eine Schicht von der Dicke 2 gleich $a^2$, denn wenn man sich diese Schicht in zwei Schichten von der Dicke 1 zerlegt denkt, so muſs man die Wahrscheinlichkeit, welche dafür gilt, daſs der Punkt die erste Schicht frei durchläuft und daher zur zweiten gelangt, mit der Wahrscheinlichkeit, welche für das Durchlaufen der letzteren gilt, multipliciren. Ebenso erhält man für eine Schicht von der Dicke 3 den Ausdruck $a^3$ u. s. f. und für eine Schicht von der beliebigen Dicke $x$ kann man demgemäſs schreiben $a^x$. Diesen Ausdruck wollen wir noch dadurch umformen, daſs wir statt $a$ setzen $e^{-\alpha}$, worin $e$ die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet, und $-\alpha = \log. \text{nat.} a$ ist, welcher Logarithmus negativ seyn muſs, weil $a$ kleiner als 1 ist. Bezeichnen wir nun die Wahrscheinlichkeit für das freie Durchlaufen einer Schicht von der Dicke $x$ mit $W$, so haben wir die Gleichung:

$$(1) \quad W = e^{-\alpha x},$$

und es kommt nur noch darauf an, die hierin vorkommende Constante $\alpha$ zu bestimmen.

Dazu betrachten wir eine Schicht von so geringer Dicke, daſs wir die höheren Potenzen der Dicke gegen die erste vernachlässigen können. Nennen wir diese Dicke $\delta$ und die entsprechende Wahrscheinlichkeit $W_\delta$, so geht die vorige Gleichung über in:

$$(2) \quad W_\delta = e^{-\alpha\delta} = 1 - \alpha\delta.$$

Andererseits können wir für diesen Fall die Wahrscheinlichkeit auch durch einige besondere Betrachtungen direct bestimmen. Wählen wir in der Schicht irgend eine den Gränzebenen parallele Ebene zur Betrachtung aus, und denken uns die sämmtlichen Molecüle, deren Centra in der Schicht liegen, senkrecht zur Dicke der Schicht so verschoben, daſs ihre Centra in diese Ebene fallen, so brauchen wir nur zu fragen, wie groſs die Wahrscheinlichkeit ist, daſs der Punkt beim Durchgange durch diese Ebene keine Wirkungssphäre trifft, und diese Wahrscheinlichkeit

läfst sich auf einfache Weise durch das Verhältnifs zweier Flächenräume darstellen. Von dem ganzen Stücke der Ebene, welches innerhalb des gegebenen Raumes liegt, wird ein gewisser Theil von den gröfsten Kreisen der Wirkungssphären, deren Centra sie enthält, bedeckt, während der übrige Theil für den Durchgang frei ist, und die Wahrscheinlichkeit des ungehinderten Durchganges wird daher ausgedrückt *durch das Verhältnifs des freien Theiles der Ebene zur ganzen Ebene.*

Aus der Art, wie zu Anfang dieses Artikels die Dichtigkeit bestimmt wurde, ergiebt sich, dafs in einer Schicht von der Dicke $\lambda$ so viele Molecüle enthalten seyn müssen, dafs, wenn man sich dieselben in eine und dieselbe den Gränzebenen parallele Ebene gebracht, und in dieser Ebene noch quadratisch angeordnet denkt, dann die Seite der kleinen Quadrate, in deren Eckpunkten sich die Centra der Molecüle befänden, gleich $\lambda$ seyn würde. Daraus folgt, dafs der Theil der Ebene, welcher von den gröfsten Kreisen der Wirkungssphären bedeckt wäre, sich zur ganzen Ebene verhalten würde, wie Ein gröfster Kreis zu einem Quadrate von der Seite $\lambda$, so dafs also der bedeckte Flächenraum als Bruchtheil des ganzen Flächenraums durch

$$\frac{\pi\varrho^2}{\lambda^2}$$

dargestellt wäre. Um die entsprechende Gröfse für eine Schicht von der Dicke $\delta$ zu erhalten, braucht man die vorige nur mit $\frac{\delta}{\lambda}$ zu multipliciren, also

$$\frac{\pi\varrho^2}{\lambda^3}\,\delta,$$

und wenn man diese Gröfse von 1 abzieht, so stellt die Differenz den freien Theil der Ebene als Bruchtheil der ganzen Ebene dar.

Demnach ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dafs der Punkt durch unsere Ebene, oder, was auf dasselbe hinauskommt, durch eine Schicht von der Dicke $\delta$ ungehindert hindurchgeht, bestimmt durch die Gleichung:

$$(3) \quad W_\delta = 1 - \frac{\pi\varrho^2}{\lambda^3}\,\delta,$$

und wenn man diesen Ausdruck von $W_\delta$ mit dem in Gleichung (2) gegebenen vergleicht, so ergiebt sich, daſs

$$(4) \quad \alpha = \frac{\pi\varrho^2}{\lambda^3}$$

seyn muſs, und dadurch geht die allgemeine Gleichung (1) über in:

$$(5) \quad W = e^{-\frac{\pi\varrho^2}{\lambda^3}.x}.$$

**6. Mit Hülfe dieser Gleichung können wir nun den Mittelwerth der Wege, welche der Punkt zu durchlaufen hat, bis er einmal eine Wirkungssphäre trifft, bestimmen.**

**Nehmen wir an, es würde eine groſse Anzahl $N$ von Punkten in gleicher Richtung durch den Raum geworfen,** und denken wir uns den Raum senkrecht zur Bewegungsrichtung in sehr dünne Schichten getheilt, so wird eine kleine Anzahl der Punkte schon in der ersten Schicht von den Wirkungssphären aufgefangen werden, eine andere Anzahl in der zweiten, eine andere in der dritten u. s. f. Wenn man nun jede dieser kleineren Zahlen mit der dazugehörigen Weglänge multiplicirt, die dadurch entstehenden Producte addirt, und die erhaltene Summe durch die ganze Zahl $N$ dividirt, so ist der Quotient die mittlere Weglänge, welche wir suchen.

Nach Gleichung (5) wird die Anzahl der Punkte, welche die Entfernung $x$ vom Ausgangspunkte der Bewegung erreichen oder überschreiten, durch

$$Ne^{-\frac{\pi\varrho^2}{\lambda^3}x}$$

dargestellt, und dem entsprechend die Anzahl, welche die Entfernung $x+dx$ erreichen oder überschreiten, durch

$$Ne^{-\frac{\pi\varrho^2}{\lambda^3}(x+dx)} = Ne^{-\frac{\pi\varrho^2}{\lambda^3}x}\left(1 - \frac{\pi\varrho^2}{\lambda^3}dx\right).$$

Die Differenz dieser beiden Ausdrücke, nämlich

$$Ne^{-\frac{\pi\varrho^2}{\lambda^3}x} \cdot \frac{\pi\varrho^2}{\lambda^3}\,dx$$

stellt die Anzahl derjenigen Punkte dar, welche auf der Strecke von $x$ zu $x + dx$ aufgefangen werden. Der Weg, welchen diese Punkte zurückgelegt haben, ist, wenn wir unendlich kleine Abweichungen vernachlässigen, gleich $x$ zu setzen, und mit dieser Länge müssen wir also den vorigen Ausdruck multipliciren, um eines der vorher erwähnten Producte zu erhalten, nämlich

$$Ne^{-\frac{\pi\varrho^2}{\lambda^3}x} \cdot \frac{\pi\varrho^2}{\lambda^3}\,x\,dx.$$

Wenn man nun von allen Producten dieser Art, welche den verschiedenen Schichten von der Dicke $dx$ entsprechen, die Summe bilden soll, so mufs dieses natürlich im vorliegenden Falle, wo die Schichten unendlich dünn sind, durch Integration geschehen. Man hat also die vorige Formel von $x = 0$ bis $x = \infty$ zu integriren, wodurch folgender Ausdruck entsteht:

$$N\frac{\lambda^3}{\pi\varrho^2}.$$

Diesen Ausdruck braucht man nur noch durch $N$ zu dividiren, um die gesuchte mittlere Weglänge zu bekommen. Nennt man diese $l'$, so lautet die Gleichung:

$$(6)\quad l' = \frac{\lambda^3}{\pi\varrho^2}.$$

In dem Falle, wo nicht blos Ein Molecül in Bewegung ist, während alle anderen sich in Ruhe befinden, sondern wo alle Molecüle sich gleich schnell bewegen, ist die mittlere Weglänge, wie oben erwähnt, im Verhältnisse von $\frac{3}{4} : 1$ kleiner als im vorher betrachteten. Man erhält also, wenn man für diesen Fall das einfache Zeichen $l$ wählt:

$$(7)\quad l = \frac{3}{4}\,\frac{\lambda^3}{\pi\varrho^2}.$$

Wenn man diese Gleichung in folgender Form schreibt:

$$(7_a)\quad \frac{l}{\varrho} = \frac{\lambda^3}{\frac{4}{3}\pi\varrho^3},$$

so ergiebt sich daraus ein einfacher Satz. Aus der Art, wie wir die Dichtigkeit bestimmt haben, folgt, dafs der Theil des gegebenen Raumes, welcher von den Wirkungssphären der Molecüle ausgefüllt wird, sich zum ganzen gegebenen Raume verhält, wie Eine Wirkungssphäre zu einem Würfel von der Seite $\lambda$, also wie

$$\tfrac{4}{3}\pi\varrho^3 : \lambda^3.$$

Demnach läfst sich die Bedeutung der vorigen Gleichung folgendermafsen aussprechen. *Die mittlere Weglänge eines Molecüls verhält sich zum Radius der Wirkungssphären, wie der von dem Gase im Ganzen eingenommene Raum zu dem Theile des Raumes, welcher von den Wirkungssphären der Molecüle wirklich ausgefüllt wird.*

7. Um ein bestimmtes Zahlenbeispiel zu haben, wollen wir einmal in runder Zahl annehmen, die Wirkungssphären der Molecüle seyen so klein, dafs nur ein Tausendstel des von dem Gase eingenommenen Raumes von den Wirkungssphären wirklich ausgefüllt werde, und der ganze übrige Theil des Raumes für die Bewegung frei sey.

Für diesen Fall hat man:

$$\frac{\lambda^3}{\frac{4}{3}\pi\varrho^3} = 1000,$$

woraus folgt:

$$(8) \quad \frac{\lambda}{\varrho} = 16{,}12.$$

Durch Anwendung dieses Werthes erhält man aus den Gleichungen (6) und (7):

$$(9) \quad l' = 1333\varrho = 83\lambda$$

$$(10) \quad l = 1000\varrho = 61\lambda.$$

Die ersten Ausdrücke in beiden Gleichungen zeigen, dafs unter der gemachten Annahme der mittlere Weg im Verhältnisse zum Radius der Wirkungssphären eine bedeutende Länge hat, und dafs daher, soweit es auf den Einflufs dieses Umstandes ankommt, das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz schon mit grofser Annäherung für das Gas gelten kann. Durch einige einfache Rech-

nungen läfst sich nachweisen, dafs das Verhältnifs von 1000 : 1 selbst für diejenigen Annäherungen, welche Regnault bei den permanenten Gasen gefunden hat, schon vollkommen ausreicht. Man kann daher die als Beispiel angenommene Gröfse der Wirkungssphären, obwohl sie willkührlich gewählt ist, wenigstens als eine solche ansehen, die innerhalb der Gränzen der Möglichkeit liegt.

Betrachten wir nun aber dieselbe mittlere Weglänge in der Weise, dafs wir sie nicht mit Moleculardimensionen, sondern mit unseren gewöhnlichen Längeneinheiten vergleichen, so erhalten wir ganz andere Verhältnisse. Bei allen physikalischen und chemischen Untersuchungen, bei denen man Gelegenheit hat, über die Gröfse und das Gewicht der einzelnen Molecüle Schlüsse zu ziehen, wird man immer darauf hingeführt, dafs die Molecüle im Verhältnisse zu allen mefsbaren Gröfsen ganz aufserordentlich klein seyn müssen, ohne dafs man bisjetzt jemals dazu gelangt wäre, auch nach der unteren Seite, (für die Kleinheit), eine Gränze angeben zu können. Man mufs daher, wenn eine gewöhnliche Raumeinheit, z. B. ein Litre, unter dem gewöhnlichen atmosphärischen Drucke mit Gas gefüllt ist, annehmen, dafs die Anzahl der darin enthaltenen Molecüle sehr grofs, und daher der Abstand der Molecüle sehr klein ist. Demgemäfs sind auch die vorher für $l'$ und $l$ gefundenen Werthe $83\lambda$ und $62\lambda$ noch als kleine Gröfsen zu betrachten.

8. Nachdem wir im Vorstehenden die Länge des *mittleren* Weges bestimmt haben, bleibt uns noch zu untersuchen, wie sich die einzelnen wirklich vorkommenden Wege zum mittleren Wege verhalten.

Zunächst entsteht die Frage, wie sich die Anzahl der Fälle, in welchen der wirkliche Weg kleiner als der mittlere ist, zur Anzahl derer verhält, in welchen er gröfser ist. Zur Beantwortung dieser Frage dient die Gleichung (5), in welcher man nur für $x$ den mittleren Weg $l'$ zu setzen braucht, um die Wahrscheinlichkeit dafür, dafs der wirkliche Weg gleich oder gröfser als der mittlere ist, zu er-

halten. Wendet man hierbei für $l'$ den in (6) gegebenen Ausdruck an, und bezeichnet den betreffenden Werth von $W$ mit $W_1$, so kommt

$$(11) \quad W_1 = e^{-1} = 0{,}3679,$$

woraus folgt, dafs unter $N$ Fällen nur

$$0{,}3679\, N$$

Fälle vorkommen, in welchen der wirkliche Weg gleich oder gröfser als der mittlere ist, während in den übrigen

$$0{,}6321\, N$$

Fällen der wirkliche Weg kleiner ist.

Fragt man ferner nach der Anzahl von Fällen, in welchen der wirkliche Weg die zweifache, dreifache etc. Länge des mittleren Weges erreicht oder übertrifft, so kann man dasselbe Verfahren, wie vorher, anwenden. Nennt man die betreffenden Wahrscheinlichkeiten $W_2$, $W_3$ etc. so kommt:

$$(12) \quad \begin{cases} W_2 = e^{-2} \\ W_3 = e^{-3} \\ \text{etc.} \end{cases}$$

Diese Zahlen nehmen offenbar sehr schnell ab, indem z. B.

$$e^{-10} = 0{,}000045$$

ist, und man sieht daraus, dafs, wenn auch einzelne Fälle vorkommen, in welchen ein Molecül einen beträchtlich längeren Weg als den mittleren zurücklegt, diese Fälle doch verhältnifsmäfsig selten sind, und dafs in der überwiegenden Mehrzahl von Fällen die wirklichen Wege kleiner oder nur wenig gröfser sind, als der oben gefundene kleine Mittelwerth.

9. Wendet man nun diese Resultate auf das äufserlich wahrnehmbare Verhalten der Gase an, wobei vorausgesetzt werden soll, dafs aufser den Molecularbewegungen keine anderen, den ganzen Massen gemeinsame Bewegungen vorkommen, so überzeugt man sich leicht, dafs die Theorie, welche die Expansivkraft der Gase aus geradlinigen Bewegungen der Molecüle erklärt, nicht zu dem Schlusse führt, dafs zwei aneinander gränzende Gasmassen sich schnell

und stürmisch vermischen müssen, sondern dafs nur eine verhältnifsmäfsig kleine Anzahl von Molecülen schnell in gröfsere Entfernungen gelangen kann, während die Hauptmassen sich nur allmählich an den Gränzflächen mischen können.

Demnach ist es erklärlich, weshalb Rauchwolken in ruhiger Luft ihre Gestalt nur langsam verändern. Selbst in bewegter Luft, wenn die Bewegung nur in einem gleichmäfsigen Strömen der ganzen Masse besteht, können Rauchwolken mit fortgeführt werden, ohne deshalb ihre Gestalt schnell ändern zu müssen. Ebenso einfach erklären sich auch die beiden anderen von Buijs-Ballot angeführten Thatsachen. Die von ihm bei einer derselben gemachte Bemerkung, dafs die Gastheilchen das Zimmer in einer einzigen Sekunde hunderte Male durchlaufen müfsten, ist der Theorie durchaus fremd. Vielleicht könnte man von einer Stelle, welche in der meiner früheren Abhandlung beigefügten mathematischen Entwicklung vorkommt, sagen, dafs sie zu einer solchen Vorstellung Veranlassung gebe. Ich habe nämlich dort vorausgesetzt, dafs sich das Gas in einem sehr flachen Gefäfse befinde, und habe dann angenommen, dafs die Gasmolecüle, ohne sich gegenseitig zu stören, zwischen den beiden grofsen parallelen Wänden hin- und herfliegen. Indessen habe ich dort die Annahme mit folgenden Worten eingeleitet: »man kann bei der Bestimmung des Druckes, *statt die Bewegung ganz so zu betrachten, wie sie wirklich stattfindet*, einige Vereinfachungen einführen,« und dadurch glaube ich bestimmt genug darauf aufmerksam gemacht zu haben, dafs die Annahme nicht dazu dienen sollte, ein Bild von dem wirklichen Vorgange zu geben, sondern nur die dort beabsichtigte Rechnung, deren Resultat dadurch nicht geändert werden konnte, zu erleichtern.

---

10. Die ferneren Einwendungen, welche Buijs-Ballot gegen die geradlinige Bewegung der Molecüle macht, scheinen mir weniger erheblich zu seyn. Wenn er auf S. 251 sagt, dafs nach dieser Hypothese unsere Atmosphäre

keine Gränze haben könnte, so kann ich den Grund davon nicht einsehen. Was zunächst die allmähliche Abnahme der Dichtigkeit mit der Höhe betrifft, so läfst sich aus jener Hypothese nichts anderes schliefsen, als was man auch ohne dieselbe unter Annahme des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes schliefsen kann, und wenn man die äufsersten Luftmolecüle der Atmosphäre betrachtet, welche, wenn sie noch höher fliegen, im Allgemeinen gegen kein Molecül mehr stofsen, und annimmt, dafs eins derselben in dieser Höhe noch einen Stofs erhält, der es mit der Geschwindigkeit von einigen hundert Metern aufwärts treibt, so ist leicht zu sehen, dafs es darum doch noch nicht ganz von der Erde fortfliegen kann, sondern vielmehr durch den Einflufs der Schwere allmählich seine Geschwindigkeit verlieren, und zuletzt umkehren und wieder der Erde zufliegen mufs.

Wenn ferner auf derselben Seite gesagt wird, dafs sich die Entstehung von Wärmewellen nicht daraus erklären lasse, dafs »in dem Hin- und Hergange der Theilchen von der einen Wand zur anderen etwas Periodisches ist,« so stimme ich dem vollkommen bei, und ich habe auch nie daran gedacht, die Wärmestrahlung auf diese Weise erklären zu wollen. Andererseits glaube ich aber auch nicht, dafs in dem Vorhandenseyn von geradliniger Bewegung neben anderen Bewegungen ein *Hindernifs* für die Erklärung der Wärmestrahlung liegt.

Endlich wird in der Abhandlung von Buijs-Ballot noch ein Punkt erwähnt, welcher die mechanische Wärmetheorie im Allgemeinen betrifft. Es wird nämlich auf S. 243 der absolute Nullpunkt der Temperatur als etwas Ungereimtes bezeichnet, weil absolute Ruhe in der Natur nicht denkbar ist, und weiterhin S. 253, bei der Betrachtung gasförmiger Körper, wird von dem Schlufs, welchen ich über die Constante eines Integrals gezogen habe, gesagt, dafs er nicht mehr gestattet sey, wenn man den absoluten Nullpunkt läugne. Indessen glaube ich, dafs hierbei die Bedeutung des absoluten Nullpunktes nicht ganz richtig auf-

gefafst ist. Wenn ein Quantum Gas sich bei der Temperatur des Gefrierpunktes befindet, so besitzen seine Molecüle durch ihre Bewegungen eine gewisse lebendige Kraft, welche sich durch Zahlen ausdrücken lassen mufs, und welche man daher auch mit derjenigen Zunahme der lebendigen Kraft, die bei der Erwärmung um einen Grad stattfindet, vergleichen kann. Wenn nun gesagt wird, der absolute Nullpunkt liegt 273° unter dem Gefrierpunkte, so soll das nur bedeuten, dafs der Zuwachs an lebendiger Kraft, welcher bei der Erwärmung des Gases um einen Grad stattfindet, sich zu der beim Gefrierpunkte schon in ihm vorhandenen lebendigen Kraft verhält wie 1:273, und ich denke darin liegt nichts ungereimtes. Ob man einen Körper wirklich bis zum absoluten Nullpunkte abkühlen kann, ist dabei ganz gleichgültig.

11. In einem noch neueren Hefte dieser Annalen vom Juni d. J. ist ein Aufsatz von Hoppe erschienen, in welchem ebenfalls gegen die Theorie der geradlinigen Bewegung der Gasmolecüle Einwendungen gemacht werden.

Der Haupteinwand bezieht sich wieder darauf, dafs die Annahme solcher Bewegungen, bei denen die Molecüle weite Strecken in gerader Linie zurücklegten, mit bekannten Thatsachen im Widerspruch stehen würde, und diesen Punkt glaube ich im Vorigen abgemacht zu haben durch den Nachweis, dafs die von der Theorie vorausgesetzten Wege nur sehr kurz sind. Demnach ist auch die Bemerkung, dafs unter der Annahme der geradlinigen Bewegung eine lokale Temperatur in dem Gase undenkbar sey, nicht gerechtfertigt.

Ferner erwähnt Hoppe eine Stelle von F. Eisenlohr [1]), worin dieser davon spricht, dafs die Expansivkraft der Gase sich nicht aus einer Abstofsung, welche die Molecüle in ihren mittleren Entfernungen auf einander ausüben, erklären lasse, weil eine Abstofsung der Luftmolecüle der Erfahrung widerspreche. Hoppe zieht das letztere in Zweifel; dabei scheint er aber eine Thatsache, welche Eisen-

1) Kritische Zeitschrift für Chemie, Physik und Mathematik Heft 1, S. 56 und 57

lohr anführt, unbeachtet gelassen zu haben, nämlich die, dafs bei der Ausdehnung eines permanenten Gases keine innere Arbeit gethan wird, oder wenigstens nur eine solche, die im Verhältnifs zur äufseren Arbeit, welche das Gas bei der Ueberwindung des Gegendruckes thun kann, sehr klein ist. Dafs dieses der Fall seyn mufs, habe ich schon in meiner ersten Abhandlung über die mechanische Wärmetheorie [1]) aus dem sonstigen Verhalten der permanenten Gase geschlossen, und später ist dasselbe durch Versuche von Regnault, und besonders durch die schönen Untersuchungen von W. Thomson und Joule [2]) vollkommen bestätigt, so dafs es jetzt als eine feststehende Thatsache zu betrachten ist. Aus dieser Kleinheit der inneren Arbeit im Vergleich zur äufseren folgt weiter mit Nothwendigkeit, dafs die Kräfte, welche die Molecüle in ihren mittleren Entfernungen auf einander ausüben, gegen diejenigen, welche nöthig seyn würden, um daraus die Expansivkraft des Gases zu erklären, sehr klein seyn müssen. Aufserdem ist noch ein anderer Umstand wohl zu beachten. Die geringe innere Arbeit, welche nach den Versuchen von Thomson und Joule stattfindet, ist von der Art, dafs man daraus schliefsen mufs, dafs die kleinen Kräfte, welche die Molecüle in ihren mittleren Entfernungen auf einander ausüben, *nicht Abstofsungen sondern Anziehungen sind.*

Ich habe in meiner Abhandlung »über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen,« die Ansicht aufgestellt, dafs die Molecüle gasförmiger Körper aufser der fortschreitenden Bewegung noch andere Bewegungen besitzen, und dafs sich zwischen diesen verschiedenen Bewegungen bei einem bestimmten Gase immer ein constantes Verhältnifs herstelle. Dieses fafst Hoppe so auf, als ob schon bei jedem einzelnen Molecüle das constante Verhältnifs stattfinden solle, und erklärt dieses für unrichtig. Er sagt darüber (S. 285): »Nach Grundsätzen der Wahrscheinlichkeits-

1) Diese Ann. Bd. LXXIX, S. 392.
2) *London Phil. Trans. Vol.* 143 *and* 144 *for the years* 1853 *and* 1854.

rechnung ist die durchschnittliche Abweichung des Antheils an lebendiger Kraft, welche den verschiedenen Bewegungsarten zukommt, allerdings verschwindend klein, so grofs auch immer die mögliche Abweichung seyn mag. Nur eine wirkliche physische Ausgleichung, wie sie Clausius behauptet, eine allmähliche Annäherung an einem Beharrungszustand, wird nicht stattfinden, wenn die Wege der Molecüle von einander unabhängig sind.« Es ist mir unbegreiflich, wie man meine Darstellung so auffassen kann, wie es Hoppe gethan hat. Es liegt in dem ganzen Sinn meiner Abhandlung, und ist auch mehrfach hervorgehoben, dafs in den Bewegungen der einzelnen Molecüle die gröfste Mannichfaltigkeit und Unregelmäfsigkeit herrscht, und dafs Einfachheit und Regelmäfsigkeit erst dann eintreten, wenn man nicht die Zustände der einzelnen, sondern den Mittelzustand sehr vieler Molecüle betrachtet. Wenn ich also von einem constanten Verhältnisse zwischen den verschiedenen Bewegungen gesprochen habe, so versteht es sich ganz von selbst, dafs dieses nicht für die Bewegungen jedes einzelnen Molecüls gelten soll, sondern für diejenigen Quantitäten von lebendiger Kraft, welche den verschiedenen Bewegungen in dem ganzen Gase zukommen. Hätte Hr. Hoppe nur den gleich auf die kritisirte Stelle folgenden Absatz meiner Abhandlung mit Aufmerksamkeit gelesen, so würde er dort (S. 356) folgende Stelle gefunden haben. »Wenn aber die verschiedenen Bewegungen sich einmal so ausgeglichen haben, dafs die fortschreitende Bewegung durch die Bewegungen der Bestandtheile durchschnittlich nicht vermehrt oder vermindert wird, so etc.« Aus dem hier vorkommenden Worte *durchschnittlich* konnte er leicht erkennen, dafs ich nichts anders gemeint habe, als was er selbst aus Grundsätzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung als richtig zugesteht.

An einer anderen Stelle (S. 288) sagt Hoppe: »Geradezu den mechanischen Principien widersprechend ist aber die Annahme starrer Atome in dem Falle, in welchem Clausius ihre Möglichkeit einräumt, wo nämlich gar keine Ab-

stoſsung stattfindet, und die Atome demnach häufig zusammenstoſsen, ohne jedoch fähig zu seyn, ihre Bewegung auf einander zu übertragen.« Ich soll also angenommen, oder als möglich eingeräumt haben, daſs gar keine Abstoſsung stattfinde, auch wenn die Molecüle in unmittelbare Nähe zu einander kommen, und daſs sie nicht fähig seyen, ihre Bewegung auf einander zu übertragen. Wo dieses in meiner Abhandlung stehen soll, davon habe ich keine Ahnung. Wenn man einem Anderen eine Ansicht zuschreibt, von der man sagt, daſs sie geradezu den mechanischen Principien widerspricht, so denke ich, sollte man wenigstens soviel thun, durch specielle Citate nachzuweisen, daſs der Andere wirklich diese Ansicht gehabt hat.

Zürich den 14. August 1858.

## V. *Fortgesetzte Untersuchungen über den Sauerstoff; von Ch. F. Schönbein.*

### I.

### Ueber den Einfluſs des Platins auf chemisch-gebundenen Sauerstoff.

Bis jetzt ist meines Wissens nur der Einfluſs untersucht worden, welchen das Platin auf die chemische Thätigkeit des freien gewöhnlichen Sauerstoffs ausübt und das Meiste, was wir hierüber wissen, verdanken wir den Untersuchungen Davy's, vorzugsweise aber den schönen Arbeiten des verstorbenen Döbereiner. Ich habe in der neuesten Zeit einige Thatsachen ermittelt, welche zeigen, daſs in manchen Fällen das Platin auch auf den chemisch gebundenen Sauerstoff in der Weise einwirkt, daſs derselbe entweder zu raschen Oxydationswirkungen, die unter sonst gleichen Umständen bei Abwesenheit des Metalles nur langsam er-

folgten, bestimmt, oder aus seiner chemischen Verbindung abgeschieden wird.

*Uebermangansäure oder Kalipermanganat.* Färbt man verdünntes wässeriges Ammoniak mittelst der einen oder anderen der genannten Substanzen tiefroth, so vergehen in der Kälte mehrere Stunden, bis die Uebermangansäure völlig zersetzt ist, d. h. das Gemisch die rothe Färbung verloren hat, während dasselbe beim Schütteln mit einer gehörigen Menge Platinmohres beinahe augenblicklich entfärbt wird unter Ausscheidung von Mangansuperoxydhydrat und Bildung eines Nitrites: des salpetrichtsauren Kali bei Anwendung von Kalipermanganat und des salpetrichtsauren Ammoniaks bei Anwendung wässeriger Uebermangansäure und überschüssigen Ammoniaks.

In einer früheren Mittheilung ist bereits von mir erwähnt worden, dafs die Uebermangansäure oder deren lösliche Salze für sich allein mit wässerigem Ammoniak Nitrite bilden, rasch in der Wärme, langsam in der Kälte. Beifügen will ich hier noch, dafs auch Uebermangansäure oder mit Kalipermanganat geröthetes Weingeist in der Kälte nur allmählich sich entfärbt, sehr rasch aber beim Schütteln mit Platinmohr.

*Chromsäure.* Eine concentrirte Lösung dieser Säure vermag schon für sich allein bei gewöhnlicher Temperatur Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden und daher den mit diesem Salze versetzten Stärkekleister sofort zu bläuen. Diese Wirkung erfolgt jedoch nicht mehr augenblicklich, falls die Säurelösung einen gewissen Grad von Verdünnung hat und findet um so langsamer statt, je ärmer die Lösung an Säure ist. Ein Raumtheil verdünnten Jodkaliumkleisters (aus einem Theil Jodkaliums, zehn Theilen Stärke und tausend Theilen Wassers bestehend) mit einem Raumtheile hundertfach verdünnter Chromsäure vermischt, bläut sich beinahe noch augenblicklich, mit zweihundertfach verdünnter Säure in einigen Minuten und mit fünfhundertfach verdünnter in etwa einer halben Stunde; führt man aber in

letzteres Gemenge einigen Platinmohr ein, so erfolgt augenblicklich die tiefste Bläuung.

*Jodsäure.* Die durch Indigotinctur gebläuete wässerige Lösung der Jodsäure entfärbt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, beim Schütteln mit einer gehörigen Menge Platinmohres aber beinahe augenblicklich, d. h. gerade so, als ob sie bis zum Sieden erhitzt worden wäre. In schwefelsäurehaltigem Wasser gelöstes Kalijodat wirkt in der Kälte ebenfalls nur allmählich zerstörend auf die damit vermischte Indigotinctur ein, thut diefs aber unter dem Berührungseinflusse des Platinmohres sehr rasch.

*Chlorsäure.* Auch die verdünnte Chlorsäure zerstört die damit vermischte Indigolösung in der Kälte nur äufserst langsam, sehr rasch dagegen beim Schütteln mit Platinmohr. Kalichloratlösung mit etwas Schwefelsäure versetzt und durch Indigotinctur gebläut, ist bei gewöhnlicher Temperatur nach tagelangem Stehen noch nicht entfärbt, während dieses Gemisch unter dem Einflusse des Platinmohres sich sofort entbläut. Alles Uebrige sonst gleich, verhält sich die Ueberchlorsäure und das Kaliperchlorat wie die Chlorsäure und das Kalichlorat, mit dem Unterschiede jedoch, dafs jene unter dem Einflusse des Platins das Indigoblau etwas langsamer als diese zerstören.

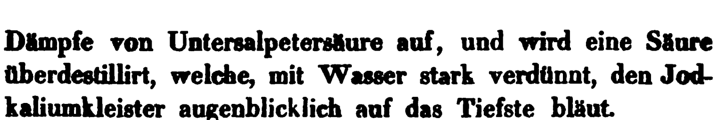
*Bromsäure.* Mit wässeriger Bromsäure habe ich keine Versuche angestellt; was die schwefelsäurehaltige Kalibromatlösung betrifft, so entbläut sie nach meinen Erfahrungen die damit vermischte Indigtinctur in der Kälte zwar auch nicht augenblicklich, doch aber ungleich rascher, als diefs die gleichbeumständeten Jodate, Chlorate oder deren verdünnte Säuren thun. Bei Anwesenheit von Platinmohr erfolgt die Entbläuung sofort.

Weitere Untersuchungen werden ohne Zweifel zeigen, dafs es noch andere als die erwähnten Sauerstoffverbindungen giebt, auf welche das Platin in ähnlicher Weise wie auf die Uebermangansäure, Chromsäure, Jodsäure, Chlorsäure, Ueberchlorsäure und Bromsäure einwirkt, d. h. welche so beschaffen sind, dafs ein Theil ihres Sauerstoffs un-

ter dem Berührungseinflusse des genannten Metalles viel rascher auf andere mit ihnen in Berührung stehende oxydirbare Materien übergeführt wird, als diefs bei Abwesenheit des Platins geschehen würde, wenn auch alle übrigen Umstände: Temperatur, Verdünnungsgrad u. s. w. sonst gleich wären.

*Salpetersäure.* Bekanntlich läfst sich nicht allzu concentrirte Salpetersäure bis zum Sieden erhitzen und destilliren, ohne auch nur spurenweise in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas zu zerfallen; unter dem Berührungseinflusse des Platins verhält sich diefs aber anders, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

Da bei den zu erwähnenden Versuchen bisweilen nur sehr kleine Mengen von Untersalpetersäure zum Vorschein kommen, so will ich vorerst bemerken, dafs die beste Art, deren Anwesenheit in der Salpetersäure zu ermitteln, folgende ist. Man versetzt die auf $NO_4$ zu prüfende Salpetersäure mit ihrem mehrfachen Volumen Wassers und giefst sie in verdünnten Jodkaliumkleister; ist die Salpetersäure gänzlich frei von $NO_4$, so bleibt das Gemisch völlig farblos, während dasselbe im entgegengesetzten Falle sich augenblicklich bläut und zwar schon sehr stark selbst bei nur äufserst kleinen Mengen vorhandener Untersalpetersäure. Versteht sich von selbst, dafs das angewendete Jodkalium vollkommen frei von Jodat seyn mufs, wenn aus der Bläuung des Kleisters auf die Anwesenheit von $NO_4$ geschlossen werden soll. Erhitzt man chemisch reine Salpetersäure (völlig frei von $NO_4$) von 1,35 in einer Retorte bis zum Sieden und destillirt man einen Theil derselben über, so läfst sich in dieser ebenso wenig als in der rückständigen Säure auch nur die kleinste Spur von Untersalpetersäure mittelst des erwähnten Reagens nachweisen, zum Beweise, dafs bei ihrem Siedepunkte eine solche Salpetersäure auch nicht dem geringsten Theile nach in Untersalpetersäure zerlegt wird. Führt man aber in die gleiche Säure eine merkliche Menge Platinmohrs ein, dieselbe bis zum Sieden erhitzend, so treten bald in der Retorte schon für das Auge bemerkbare





Dämpfe von Untersalpetersäure auf, und wird eine Säure überdestillirt, welche, mit Wasser stark verdünnt, den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste bläut.

Alles Uebrige sonst gleich, zersetzt sich die Salpetersäure um so reichlicher, je wasserärmer sie ist, so dafs z. B. aus einer Säure von 1,45 in der Siedhitze mehr $NO_4$ entbunden wird, als aus einer Säure von 1,35. Läfst man von $NO_4$ völlig freie Salpetersäure von 1,48 in gänzlicher Dunkelheit und bei Nullgrad etwa zwölf Stunden lang mit einer merklichen Menge Platinmohrs zusammenstehen, so werden in ihr schon nachweisbare Mengen Untersalpetersäure angetroffen, wie die tiefe Bläuung des Jodkaliumskleisters zeigt, welche diese mit Wasser gehörig verdünnte Säure verursacht, wobei noch zu bemerken ist, dafs diese Mengen um so gröfser werden, je höher die Temperatur geht, welcher man die mit Platinmohr in Berührung stehende Säure aussetzt.

Wird chemisch reiner Kalisalpeter mit der drei- oder vierfachen Menge reinen Vitriolöles erhitzt, bis sich das Salz vollständig gelöst hat und die flüssige Masse zu sieden anfängt, so enthalten die sich entwickelnden Dämpfe so wenig $NO_4$, dafs sie farblos erscheinen; führt man aber unter diesen Umständen Platinmohr in die Flüsisgkeit ein, so findet ein heftiges Aufschäumen statt, unter Entbindung ziemlich reichlicher rothbrauner Dämpfe.

Da das Platin, wie in vielen Fällen, so namentlich auch mit Bezug auf die Salpetersäure ähnlich der Wärme wirkt und, alles Uebrige sonst gleich, diese Wirksamkeit um so gröfser wird, je geringer der Wassergehalt der Säure ist, so läfst sich vermuthen, dafs der Platinmohr schon bei gewöhnlicher Temperatur die wasserfreie Salpetersäure mit Heftigkeit in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas zerlegen, d. h. die Verpuffung derselben verursachen werde.

*Jodsäure.* Eine schon ziemlich concentrirte wässerige Lösung dieser Säure kann bekanntlich bis zum Sieden erhitzt werden, ohne auch nur spurenweise in Jod und Sauerstoff zu zerfallen. Anders bei Anwesenheit von Platin. Er-

hitzt man eine solche Säurelösung in einem Probegläschen mit Platinmohr bis zum Sieden, so findet zwar in einem schwachen, doch aber noch nachweisbarem Grade eine Zersetzung der Jodsäure statt, wie diefs schon der Geruch nach Jod andeutet, auf das Unzweifelhafteste jedoch an der Bläuung eines mit Stärkekleister getränkten und in das Versuchsglas gehaltenen Papierstreifens erkannt wird. Schwefelsäurehaltige Kalijodatlösung läfst sich ebenfalls bis zum Sieden erhitzen, ohne dafs hierbei eine Spur von freiem Jod zum Vorschein käme, was aber sofort bei Einführung von Platinmohr geschieht, wie diefs die Färbung eines mit Stärkekleister behafteten Papierstreifens zeigt, den man nur kurze Zeit in die aus der siedenden Flüssigkeit sich entwickelnden Wasserdämpfe hält. Ich will hier nicht unerwähnt lassen, dafs das Guajak für das Jod wenigstens eben so empfindlich als die Stärke ist, wie daraus erhellt, dafs mit frischer Guajaktinctur getränkte Papierstreifen schon durch die allerschwächsten Joddämpfe eben so rasch als die mit Stärkekleister behafteten Papiere gebläut werden. Man kann daher bei den letzterwähnten Versuchen zur Nachweisung entbundenen Jods auch die Lösung des besagten Harzes anwenden, insofern unter diesen Umständen die Bläuung des Guajaks nur durch das Jod bewerkstelligt wird.

*Uebermangansäure.* Es ist eine bekannte Thatsache, dafs die Salpetersäure schon in der Kälte allmählich die Zersetzung des in ihr gelösten Kalipermanganates verursacht und hierbei die Säure dieses Salzes in Mangansuperoxyd und Sauerstoff zerfällt. Färbt man kalte Salpetersäure von 1,35 mittelst übermangansauren Kalis tiefroth, so erscheint sie erst nach einigen Stunden wieder farblos und hat sich braunes Mangansuperoxydhydrat ausgeschieden; wird aber die rothe Flüssigkeit mit einer gehörigen Menge Platinmohres geschüttelt, so erfolgt deren Entfärbung (Zersetzung der Uebermangansäure) beinahe augenblicklich.

Was nun die Fähigkeit des Platins betrifft, in den oben angeführten Fällen die chemische Thätigkeit des chemisch

gebundenen Sauerstoffs zu steigern, so hängt sie wahrscheinlich zusammen mit dem wohl bekannten Vermögen dieses Metalles, den freien gewöhnlichen Sauerstoff thätiger zu machen, als er es für sich allein ist. Haben aber diese beiden durch das Platin hervorgebrachten Wirkungen einerlei Ursache, so kann nach meinem Dafürhalten die Annahme, dafs die erhöhte chemische Thätigkeit des freien gewöhnlichen Sauerstoffs auf einer durch das besagte Metall bewerkstelligten Verdichtung dieses Gases beruhe, kaum gegründet seyn. Der in der Uebermangansäure, Chromsäure, Jodsäure, Chlorsäure u. s. w. enthaltene Sauerstoff, welcher gemäfs den oben gemachten Angaben unter dem Berührungseinflusse des Platinmohrs zu raschen Oxydationswirkungen bestimmt wird, bedarf der Verdichtung nicht mehr, er ist in den erwähnten Säuren schon im verdichteten Zustand. Auch wird man kaum annehmen wollen, dafs das Platin den besagten Säuren auf irgend eine physikalische Weise erst Sauerstoff entziehe und dann denselben noch mehr verdichte, um ihn nachher auf das Ammoniak, Indigoblau, Jodkalium u. s. w. überzutragen. Am allerunstatthaftesten dürfte aber die Annahme seyn, dafs das Platin auf Kosten der erwähnten Säuren sich oxydire und das Oxyd dieses Metalles das oxydirende Agens sey, in welcher Weise bekanntlich Hr. de la Rive die Oxydationserscheinungen zu erklären sucht, die der gewöhnliche freie Sauerstoff unter der Mitwirkung des Platins so leicht zu verursachen im Stande ist.

Wie das Platin chemisch erregend sowohl auf den freien gewöhnlichen, als in gegebenen Fällen auch auf den gebundenen Sauerstoff einwirkt, läfst sich meines Bedünkens dermalen noch nicht einsehen; es ist aber für den Fortschritt der Wissenschaft sicherlich zuträglicher, sich der Unwissenheit über die Ursache von Erscheinungen klar bewufst zu seyn, als über dieselben voreilige oder ungegründete Erklärungen aufzustellen: denn eben ein solches Bewufstseyn stachelt zur weitern Erforschung der unerklärten Phänomene an und wird dadurch zur Mutter wirklichen Wis-

sens. Das zuletzt erwähnte Verhalten des Platins zur Salpetersäure, Jodsäure und Uebermangansäure scheint mir sehr ähnlich demjenigen des gleichen Metalles zum Wasserstoffsuperoxyd zu seyn: in allen diesen Fällen wird unter dem Berührungseinflusse des Platins chemisch gebundener Sauerstoff in Freiheit gesetzt, ohne dafs das Metall stofflich irgendwie an diesen Zersetzungen sich betheiligte, wie einfach daraus erhellt, dafs dasselbe nach vollbrachter chemischer Arbeit immer noch das ist, was es vorher gewesen. Es liegt deshalb auch die Vermuthung sehr nahe, dafs alle die erwähnten Zersetzungserscheinungen von einer und eben derselben Ursache herrühren.

Nach meinem Dafürhalten beruhen dieselben zunächst auf einer Zustandsveränderung (Allotropie) des in den besagten Verbindungen enthaltenen ozonisirten Sauerstoffes: es wird $\overset{\circ}{O}$ in O übergeführt, welches O eben so wenig mit HO, als mit J, $NO_4$ oder $MnO_2$ verbunden bleiben kann, weshalb das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff, die Salpetersäure in $NO_4$ und Sauerstoff, die Jodsäure in Jod und Sauerstoff u. s. w. zerfällt. Wie aber das Platin die Umwandlung des chemisch gebundenen $\overset{\circ}{O}$ in O bewerkstellige, vermögen wir freilich dermalen eben so wenig zu sagen, als wir wissen, in welcher Weise die Wärme $\overset{\circ}{O}$ in O, oder die Elektricität wie auch der Phosphor O in $\overset{\circ}{O}$ überführt.

## II.

### Ueber den Einflufs des Eisens und seiner Oxydulsalze auf chemisch-gebundenen Sauerstoff.

*Chromsäure.* Wie in der voranstehenden Abhandlung bemerkt worden, bläut die fünfhundertfach mit Wasser verdünnte Chromsäure den zu gleichen Raumtheilen mit ihr vermischten und oben näher erwähnten verdünnten Jodkaliumkleister nur langsam, augenblicklich aber beim Zusammenschütteln mit feinem Eisenpulver. Eben so wirksam verhalten sich die Lösungen der Oxydulsalze dieses Metalls,

wie daraus erhellt, dafs ein aus verdünnter Chromsäure und Jodkaliumkleister bestehendes Gemeng beim Zufügen einiger Tropfen einer selbst stark verdünnten Eisenvitriollösung sofort auf das Tiefste gebläut wird.

Da meinen frühern Mittheilungen gemäfs die Blutkörperchen gerade so wie die Eisenoxydulsalze wirken, so erwartete ich, dafs jene wie diese unser Gemeng ebenfalls und zwar augenblicklich bläuen würden. Dem ist aber nicht so: die Blutkörperchen lassen das Gemisch nicht nur ungebläut, sondern, wenn in gehöriger Menge angewendet, verhindern es sogar, dafs Platinmohr, Eisen oder Eisenvitriollösung diese Wirkung hervorbringen. Wie ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt habe, liegt der nächste Grund dieses auffallenden negativen Verhaltens in der aufserordentlich starken Neigung der Blutkörperchen einen Theil des Sauerstoffes der Chromsäure sich anzueignen, in Folge dessen sie (durch Oxydation) zerstört werden; weshalb dieselben auch beim Vermischen mit der jodkaliumhaltigen Chromsäure sofort den übertragbaren Sauerstoff dieser Verbindung für sich allein in Beschlag nehmen, während dagegen die Eisenoxydulsalze einen Theil dieses Sauerstoffes dem Jodkalium überlassen. Es wirken mit anderen Worten die Blutkörperchen rascher desoxydirend auf die verdünnte Chromsäure ein, als diefs die besagten Salze thun, aus welchem Grunde der übertragbare Sauerstoff von $CrO_3$ nicht zwischen Jenen und dem Jodkalium sich so theilen kann, wie diefs zwischen den Eisenoxydulsalzen und KJ geschieht, weshalb sich aus letzterem bei Anwendung von Blutkörperchen auch kein Jod abscheidet.

*Chlorsäure.* Verdünnte reine (kein freies Chlor enthaltende) Chlorsäure wirkt, wie schon erwähnt, bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam zerstörend auf die Indigolösung ein; schüttet man aber die durch Indigotinktur gefärbte Säure mit Eisenfeile, oder fügt man der Flüssigkeit einige Tropfen Eisenvitriollösung zu, so erfolgt die Entbläuung beinahe augenblicklich. Wie die freie Chlorsäure verhält sich auch die mit einiger Schwefelsäure

versetzte Kalichloratlösung, welche, durch Indigolösung gebläut, beim Schütteln mit metallischem Eisen oder bei Zusatz eines Eisenoxydulsalzes rasch sich entfärbt.

Verdünnter Jodkaliumkleister wird durch die reine Chlorsäure nicht gebläut, wohl aber sofort unter dem Einflusse des Eisens oder seiner Oxydulsalze. Eben so läfst sich der besagte Kleister mit schwefelsäurehaltiger Kalichloratlösung vermischen, ohne sich zu bläuen, wird aber das Gemeng mit Eisenfeile geschüttelt oder mit einigen Tropfen Eisenvitriollösung vermischt, so erfolgt augenblicklich tiefste Bläuung. Ueberchlorsäure und Perchlorate verhalten sich wie die Chlorsäure und Chlorate; es wirken jedoch unter sonst gleichen Umständen jene merklich langsamer als diese.

Es läfst sich nun fragen, weshalb die beschriebenen Oxydationswirkungen bei Gegenwart des Eisens oder seiner Oxydulsalze rascher erfolgen, als diefs bei Abwesenheit dieser Substanzen geschieht. Da das genannte Metall wie auch dessen Oxydulsalze sehr begierig sind, Sauerstoff aufzunehmen, so möchte man geneigt seyn, zu vermuthen, dafs das in Oxydation begriffene Eisen oder Oxydulsalz es sey, welches auch das Indigoblau oder die metallische Grundlage des Jodkaliums bestimme, einen Theil des in der Chromsäure, Chlorsäure u. s. w. enthaltenen Sauerstoffes sich anzueignen, dafs wir somit in den fraglichen Wirkungen Fälle von Uebertragung der chemischen Thätigkeit eines Körpers auf einen andern hätten.

Die oben erwähnte Thatsache jedoch, dafs der Platinmohr das Gemisch von verdünnter Chromsäure und Jodkaliumkleister eben so gut bläut oder die durch Indigolösung gebläuete Chlorsäure entfernt, als diefs das Eisen oder dessen Oxydulsalze thun, scheint es mir noch zweifelhaft zu machen, dafs in dem Oxydationsacte der letztgenannten Materien als solchem die nächste Ursache der besprochenen Wirkungen liege. Denn wenn das Platin, ohne dabei selbst auch nur spurenweise oxydirt zu werden, die Chromsäure oder Chlorsäure bestimmen kann, rasch oxy-

dirend auf das Jodkalium oder Indigoblau einzuwirken, so mufs es wenigstens als möglich erscheinen, dafs auch das Eisen und dessen Oxydulsalze nach Art des Platins wirken, d. h. unabhängig von ihrer eigenen Oxydation den Sauerstoff der erwähnten Säuren zur chemischen Thätigkeit anregen, und dafs diese ihre eigene Oxydation eben so gut als diejenige des Kaliums, des Jodmetalles oder des Indigoblaues nur die Folge einer diesen Reactionen vorausgegangenen Einwirkung des Eisens oder seiner Oxydulsalze wäre.

## III.

### Ueber die gegenseitige Katalyse einer Reihe von Oxyden, Superoxyden und Säuren und die chemisch-gegensätzlichen Zustände des thätigen Sauerstoffes.

Der gänzlichen Unwissenheit wegen, in welcher wir dermalen noch über die nächste Ursache der sogenannten katalytischen Phänomene uns befinden, wie auch der an Gewifsheit gränzenden Wahrscheinlichkeit halber, dafs aus der Aufhellung dieses Dunkels ein nicht kleiner Gewinn für die theoretische Chemie erwachsen würde, ist meinem Dafürhalten nach das bezeichnete Erscheinungsgebiet ganz besonders der Aufmerksamkeit des chemischen Forschers werth.

Es haben deshalb auch schon seit Jahren vor Allen diejenigen chemischen Berührungswirkungen, an welchen der Sauerstoff sich betheiligt und die wohl auch die zahlreichern sind, mein Interesse auf das Lebhafteste in Anspruch genommen, und ich hoffe, dafs es mir endlich gelungen sey, durch die Ermittelung einer Reihe neuer Thatsachen wenigstens einen Theil der bisher uns so räthselhaft gebliebenen chemischen Contactphänomene dem Verständnisse näher zu bringen.

Vor längerer Zeit schon habe ich es versucht, eine Anzahl den Sauerstoff betreffender katalytischer Erscheinungen auf allotrope Modificationeu dieses Elementes zurückzuführen und ich erlaube mir hier auf die Abhandlung »Ueber den Zusammenhang der katalytischen Phänomene mit der Allotropie« zu verweisen, welche sich im ersten Hefte der Pog-

gendorff'schen Annalen vom Jahrgang 1857 abgedruckt findet.

Ehe ich jedoch in weitere Erörterungen über diesen Gegenstand eintrete, wird es wohl sachdienlich seyn, die von mir in neuester Zeit ermittelten Thatsachen mitzutheilen, von denen ich glaube, dafs sie in der allernächsten Beziehung zu der vorliegenden Frage stehen.

Bekanntlich hat schon Thenard beobachtet, dafs das Wasserstoffsuperoxyd unter Verlust der Hälfte seines eigenen Sauerstoffgehaltes sämmtliche Oxyde der edlen Metalle vollständig reducirt, wie es auch dem französischen Chemiker nicht entgangen ist, dafs $HO_2$ und $PbO_2$ in Bleioxyd, Wasser und Sauerstoff sich umsetzen. Wöhler hat gezeigt, dafs das Gleiche der Fall ist mit $HO_2$ und $MnO_2$ und überdiefs noch die in theoretischer Hinsicht so äufserst wichtige Thatsache ermittelt, dafs zur vollständigen gegenseitigen Katalyse dieser beiden Superoxyde von jedem derselben ein Aequivalent erfordert wird.

Ganz in die gleiche Klasse der chemischen Contactsphänomene gehören nach meinem Ermessen die im Nachstehenden beschriebenen Thatsachen.

*Freier ozonisirter Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd.* Wird unter dem Berührungseinflusse des Phosphors atmosphärischer Sauerstoff so stark ozonisirt, dafs ein in ihn gehaltener Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapieres augenblicklich tief schwarzblau sich färbt, und schüttelt man diesen durch Wasser von jeder Säurespur vorher befreiten Sauerstoff mit Wasserstoffsuperoxyd zusammen, so verschwindet bald im Versuchsgefäfse der so eigenthümliche Ozongeruch, und hat besagter Sauerstoff zu gleicher Zeit auch das Vermögen eingebüfst, das vorhin erwähnte Reagenspapier zu bläuen, die Indigotinctur zu zerstören oder irgend welche der bekannten Oxydationswirkungen des ozonisirten Sauerstoffs hervorzubringen.

Behandelt man eine gegebene Menge Wasserstoffsuperoxydes mit einer hinreichend grofsen Quantität ozonisirten Sauerstoffs, so wird dasselbe zu HO reducirt, aus welchen

dirend auf das Jodkalium oder Indigoblau einz S
mufs es wenigstens als möglich erscheinen, gewöh
Eisen und dessen Oxydulsalze nach Art d ffsupero
d. h. unabhängig von ihrer eigenen O n Freiheit
stoff der erwähnten Säuren zur e
regen, und dafs diese ihre eig ich wiederholen w
als diejenige des Kaliums, d ge Zersetzung von H
blaues nur die Folge ein o erkannt wird, dafs ma
genen Einwirkung des behandelten Wasserstoffsu
Jodkaliumkleisters zusetzt un
er die geg einen Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung
und Sä Gemenge das Ganze ungefärbt, so findet sich in der
bleibt die Flüssigkeit kein $HO_2$ mehr vor; denn wäre hie
noch die kleinste Spur vorhanden, so würde
auch nur das Gemisch augenblicklich sich bläuen.

*Uebermangansäure und Wasserstoffsuperoxyd.* Fügt man wäfsriger Uebermangansäure oder einer wässerigen Lösung übermangansauren Kalis Wasserstoffsuperoxyd, so trübt sich das Gemisch sofort in Folge der Ausscheidung von Manganoxydhydrat und findet zu gleicher Zeit eine lebhafte Entbindung von Sauerstoffgas statt. Wendet man eine hinreichende Menge von $HO_2$ auf eine gegebene Quantität der erwähnten Säure — oder Salzlösung an, so wird diese gänzlich entfärbt zum Beweise der gänzlichen Zersetzung aller vorhanden gewesenen Uebermangansäure, und kaum wird es der Erwähnung bedürfen, dafs auch das verwendete Wasserstoffsuperoxyd in Sauerstoffgas und Wasser zerfällt, so dafs also die stattfindende Katalyse eine gegenseitige ist.

Versetzt man die Lösung der Uebermangansäure oder ihres Kalisalzes mit etwas Schwefelsäure oder Salpetersäure, so reducirt zugefügtes Wasserstoffsuperoxyd die Metallsäure vollständig zu Manganoxydul, welches als Sulfat oder Nitrat in der Flüssigkeit gelöst bleibt, woher es kommt, dafs das anfänglich tiefrothe Gemisch nach kurzer Zeit vollkommen klar und farblos wird.

*Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd.* Chromsäurelö-

sung mit Wasserstoffsuperoxyd vermischt, färbt sich bekanntermafsen anfänglich blau; bald entwickelt sich jedoch aus dem Gemische Sauerstoffgas und die Flüssigkeit geht durch grün in rothgelb über, nun kein Wasserstoffsuperoxyd mehr, sondern nur unveränderte Chromsäure enthaltend, woraus erhellt, dafs unter den erwähnten Umständen das Wasserstoffsuperoxyd allein katalysirt wird und die Chromsäure keinen Sauerstoffverlust erleidet.

Anders aber verhält sich die Sache bei Anwesenheit von $SO_3$ oder $NO_5$. Wird mit schwefelsäure- oder salpetersäurehaltiger Chromsäurelösung Wasserstoffsuperoxyd vermischt, so färbt sich anfänglich dieselbe ebenfalls blau, sie wird jedoch bald unter lebhafter Sauerstoffgasentwicklung dauernd grün in Folge des unter diesen Umständen sich bildenden schwefelsauren oder salpetersauren Chromoxydes.

Wie also bei Anwesenheit von Schwefelsäure u. s. w. die Uebermangansäure durch Wasserstoffsuperoxyd vollständig zu Manganoxydul reducirt wird, so auch die Chromsäure zu Oxyd, und selbstverständlich zerfällt hierbei auch das Wasserstoffsuperoxyd in Sauerstoff und Wasser.

Bekanntlich können unter geeigneten Umständen mehrere metallische Superoxyde als solche in gewissen Säuren sich auflösen, wie z. B. das Mangan- und Bleisuperoxyd in concentrirter Essigsäure, das Silbersuperoxyd in kalter Salpetersäure, das Mangansuperoxyd in concentrirter und kalter Salzsäure, in welchem gelösten Zustande sie sich als äufserst kräftig oxydirende Agentien verhalten, also z. B. die Indigotinctur mit chlorähnlicher Energie zerstören, eine Reihe von Metallen schon in der Kälte oxydiren, den Jodkaliumstärkekleister bläuen u. s. w. (Man sehe meinen Aufsatz »Ueber die metallischen Superoxyde« in den Abhandlungen der k. bayerisch. Akademie der Wissenschaften Band VIII, Abschnitt I.)

Alle diese mit Säuren vergesellschafteten Superoxyde lassen sich durch Wasserstoffsuperoxyd auf das Leichteste zu basischen Oxyden reduciren, wie natürlich die besagten

Superoxyde ihrerseits auch das Wasserstoffsuperoxyd in Sauerstoff und Wasser zerlegen.

*Gelöstes Mangansuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd.* Versetzt man das in Essigsäure gelöste tiefbraun gefärbte Mangansuperoxyd mit einer gehörigen Menge Wasserstoffsuperoxydes, so wird das Gemisch rasch vollkommen farblos unter Bildung essigsauren Manganoxyduls und lebhafter Entbindung von Sauerstoffgas. Die dunkelbraune Flüssigkeit, welche man beim Zusammenbringen kalter concentrirter Salzsäure mit fein gepulvertem Braunstein erhält, entfärbt sich ebenfalls vollständig und rasch beim Vermischen mit einer hinreichenden Menge Wasserstoffsuperoxydes unter Bildung salzsauren Manganoxyduls und Entwickelung von Sauerstoffgas. In gleicher Weise verhält sich die colombinrothe Lösung des schwefelsauren Manganoxydes, welche durch Wasserstoffsuperoxyd unter Entbindung von Sauerstoffgas augenblicklich entfärbt wird in Folge der unter diesen Umständen stattfindenden Reduction des Manganoxydes zu Manganoxydul.

*Gelöstes Bleisuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd.* Das reine mit Essigsäure vergesellschaftete Bleisuperoxyd (siehe die letzt erwähnte Abhandlung), wie auch die Lösung der Mennige in dieser Säure (ein Gemeng von essigsaurem Bleioxyd und essigsaurem Bleisuperoxyd) setzt sich mit Wasserstoffsuperoxyd rasch in frei werdenden Sauerstoff und essigsaures Bleioxyd um, wobei selbstverständlich auch $HO_2$ in Sauerstoff und Wasser zerlegt wird.

*Gelöstes Silbersuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd.* Bekannt ist, dafs sowohl das auf elektrolytischem Wege, als auch das mittelst freien ozonisirten Sauerstoffs und metallischen Silbers unmittelbar gebildete Silbersuperoxyd als solches in kalter Salpetersäure sich löst, damit eine tiefbraun gefärbte Flüssigkeit bildend. Fügt man zu dieser Lösung Wasserstoffsuperoryd, so entfärbt sie sich rasch unter lebhafter Entbindung von Sauerstoffgas und Ueberführung der beiden Superoxyde in HO und AgO, welches letztere natür-

lich mit der vorhandenen Salpetersäure zu Nitrat sich vereiniget.

*Gelöstes Eisenoxyd und Wasserstoffsuperoxyd.* Die wäßrigen Lösungen sämmtlicher Eisenoxydsalze verhalten sich gegen das Wasserstoffsuperoxyd ähnlich der Chromsäure: auch sie katalysiren $HO_2$, ohne daſs ihr Oxyd zu Oxydul reducirt würde, und der einzige zwischen ihnen und der Chromsäure sich zeigende Unterschied besteht in der schwächern katalysirenden Wirksamkeit der Eisenoxydsalze. Wie aber die Anwesenheit der Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. die gegenseitige Katalyse der Chromsäure und des Wasserstoffsuperoxydes ermöglicht, so vermag auch die Gegenwart des Kaliumeisencyanides in den Eisenoxydsalzlösungen die gegenseitige Katalyse des Eisenoxydes und des Wasserstoffsuperoxydes zu bestimmen.

Bekanntlich bläuen nur die Eisenoxydulsalze, nicht aber die Oxydsalze die Lösung des Kaliumeisencyanides. Gieſst man nun in ein Gemisch gelösten salpetersauren, schwefelsauren oder salzsauren Eisenoxydes und Kaliumeisencyanides Wasserstoffsuperoxyd, so wird unter Sauerstoffgasentwickelung aus der Flüssigkeit Berlinerblau gefällt, zum Beweise, daſs unter den erwähnten Umständen das Eisenoxydsalz in ein Oxydulsalz übergeführt wird und folglich Eisenoxyd und Wasserstoffsuperoxyd sich gegenseitig katalysiren.

*Gelöstes Kupferoxyd und Wasserstoffsuperoxyd.* Die Lösungen der Kupferoxydsalze z. B. die des Sulfates, Nitrates und Muriates wirken nicht merklich katalysirend auf das Wasserstoffsuperoxyd ein; fügt man aber zu dem Gemisch einer solchen Lösung und $HO_2$ gelöstes Kali, so fällt unter lebhafter Sauerstoffgasentbindung Kupferoxydulhydrat nieder, das aber bald wieder in Kupferoxydhydrat übergeht. Hieraus erhellt, daſs das Kupferoxyd im Augenblicke seiner Abtrennung von der mit ihm verbundenen Säure und Wasserstoffsuperoxyd in Kupferoxydul, Wasser und Sauerstoff sich umsetzen.

Aus den oben angeführten, wie auch aus den bereits von Thenard ermittelten Thatsachen geht somit hervor, dafs dem Wasserstoffsuperoxyd das Vermögen zukommt, schon bei gewöhnlicher Temperatur aus einer nicht ganz kleinen Anzahl von Oxyden, Superoxyden und Säuren entweder deren ganzen Sauerstoffgehalt oder nur einen Theil desselben in Freiheit zu setzen, wobei immer $HO_2$ selbst die Hälfte seines Sauerstoffes verliert.

Ganz besondere Beobachtung verdient nun die Thatsache, dafs die durch das Wasserstoffsuperoxyd katalysirten Oxyde, Superoxyde und Säuren entweder all ihren Sauerstoff (wie das Silber- oder Goldoxyd), oder nur einen Theil desselben (wie das Bleisuperoxyd oder die Uebermangansäure) im thätigen Zustand enthalten, wie diefs aus dem ausgezeichneten oxydirenden Vermögen dieser sauerstoffhaltigen Verbindungen deutlich genug erhellt. Und aus dem gleichen Grunde läfst sich das Nämliche auch von der Hälfte des im Wasserstoffsuperoxyd enthaltenen Sauerstoffes sagen.

Eine zweite eben so beachtenswerthe Thatsache ist die, dafs nach meinen Untersuchungen der durch die gegenseitige Katalyse der erwähnten Verbindungen in Freiheit gesetzte Sauerstoff durchaus nicht mehr activ ist, sondern ganz so wie der aus den gleichen Verbindungen unter dem Einflusse der Wärme entwickelte — d. h. wie gewöhnlicher Sauerstoff sich verhält.

Hieraus erhellt sonach, dafs das Wasserstoffsuperoxyd auf die Uebermangansäure, Bleisuperoxyd, Silberoxyd u. s. w. und umgekehrt die Uebermangansäure, Bleisuperoxyd u. s. w. auf das Wasserstoffsuperoxyd gerade so wie die Wärme einwirkt.

Meine eigenen und Marignac's Versuche haben gezeigt, dafs auch der freie ozonisirte Sauerstoff bei erhöhter Temperatur in gewöhnlichen übergeführt wird; es bringt daher obigen Angaben gemäfs das Wasserstoffsuperoxyd auf den freien ozonisirten Sauerstoff die gleiche Wirkung hervor, welche die Wärme verursacht, wie umgekehrt auch

der besagte Sauerstoff ähnlich der Wärme den activen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes in gewöhnlichen oder unthätigen verwandelt.

Man könnte auch sagen, dafs das Wasserstoffsuperoxyd sowohl zum freien ozonisirten — als auch zu dem activen Sauerstoff der Uebermangansäure, des Bleisuperoxydes u. s. w. wie ein oxydirbarer oder reducirender Körper, z. B. wie die schweflichte Säure sich verhalte, welche bekanntlich den freien ozonisirten Sauerstoff augenblicklich zum Verschwinden bringt, wie auch die Lösungen der Uebermangansäure, des essigsauren Mangansuperoxydes u. s. w. sofort entfärbt, wobei sich $SO_2$ durch Aufnahme des freien oder gebundenen activen Sauerstoffes zu Schwefelsäure oxydirt. Der Unterschied zwischen $SO_2$ und $HO_2$ besteht nur darin, dafs bei Anwendung der schweflichten Säure sowohl der freie ozonisirte — als auch der gebundene thätige Sauerstoff der Uebermangansäure u. s. w. wieder eine chemische Verbindung eingeht, während durch das Wasserstoffsuperoxyd dieser gleiche Sauerstoff in gewöhnlichen verwandelt und eben dadurch in Freiheit gesetzt wird.

Da bei den besprochenen Katalysen zu gleicher Zeit auch der thätige Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes als unthätiger entbunden und nach den von Wöhler erhaltenen Ergebnissen auf ein Aequivalent Mangansuperoxydes ein Aequivalent Wasserstoffsuperoxydes katalysirt wird, so giebt diese Thatsache der Vermuthung Raum, dafs der bei allen gegenseitigen Katalysen entbundene Sauerstoff zur Hälfte aus dem Wasserstoffsuperoxyd, zur Hälfte aus der Uebermangansäure, dem Bleisuperoxyd u. s. w. stamme, und somit auch, dafs ein Aequivalent freien ozonisirten Sauerstoffes und ein Aequivalent Wasserstoffsuperoxydes in zwei Aequivalente gewöhnlichen Sauerstoffes und ein Aequivalent Wassers sich umsetzen. Vorläufige über diesen Gegenstand von mir angestellte Versuche haben Ergebnisse geliefert, welche der ausgesprochenen Vermuthung keineswegs widersprechen; ich behalte mir jedoch vor, den

fraglichen Punkt später durch genaue quantitative Versuche festzustellen, welcher, wie man leicht einsieht, in theoretischer Hinsicht von nicht geringer Bedeutung ist.

Dem Gesagten gemäfs sieht es also so aus, als ob der thätige Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes sowohl zum freien ozonisirten — als auch zu dem gebundenen activen Sauerstoff der Uebermangansäure u. s. w. (um die **Berzelius**'sche elektrochemische Sprache zu reden) wie ein elektropositives Element sich verhalte, und ein Aequivalent desselben mit einem Aequivalent des freien ozonisirten oder des gebundenen activen Sauerstoffes der Metallsäure, des Mangansuperoxydes u. s. w. eine Art von chemischer Verbindung eingehe, um den gewöhnlichen oder unthätigen Sauerstoff zu erzeugen.

Kein Chemiker wird jedoch geneigt seyn anzunehmen, dafs es zwei stofflich verschiedene Sauerstoffarten gebe, aus welchen der gewöhnliche oder unthätige Sauerstoff zusammengesetzt sey, und natürlich bin auch ich weit davon entfernt, einer so gänzlich unstatthaften Annahme das Wort reden zu wollen. Wohl aber habe ich die Meinung, dafs die erwähnten Fälle der gegenseitigen Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes und einer Reihe sauerstoffhaltiger Verbindungen der schon lange von mir gehegten und vor einiger Zeit auch öffentlich ausgesprochenen Vermuthung günstig seyen, gemäfs welcher nämlich der Sauerstoff fähig ist, in zwei thätigen, wie *plus* und *minus* zu einander sich verhaltenden Zuständen zu existiren: als positiv-activer und negativ-activer Sauerstoff, oder symbolisch ausgedrückt als $\overset{o}{\oplus}$ und $\overset{o}{\ominus}$ (wofür man auch blofs $\oplus$ und $\ominus$ setzen könnte), oder, wenn man für den durch Elektricität oder Phosphor activirten Sauerstoff der Kürze halber den von mir vorgeschlagenen Namen beibehalten will, als *Ozon* und *Antozon*. Es würden mit andern Worten diese beiden Zustände so seyn, dafs ein Aequivalent des thätigen Sauerstoffes der einen Art mit einem Aequivalent des thätigen Sauerstoffes der andern Art zu gewöhnlichem oder unthätigem Sauerstoff sich ausgleichen.

Mit der für die theoretische Chemie nicht unwichtigen Frage, ob es zwei solche chemisch-polare thätige Zustände des Sauerstoffes gebe, hängt nach meinem Ermessen das verschiedenartige Verhalten der metallischen Superoxyde zu der Salzsäure und dem Wasserstoffsuperoxyd so innig zusammen, dafs ich nicht anstehe, die Behauptung auszusprechen: die besagte Verschiedenheit sey nichts Anderes als der thatsächliche Ausdruck der von mir angenommenen Gegensätzlichkeit oder Polarität der chemisch-thätigen Zustände des Sauerstoffes, und ich werde im Nachstehenden den Beweis für die Richtigkeit dieser allerdings höchst ungewöhnlichen Behauptung zu leisten suchen.

Es ist wohl bekannt, dafs die Salzsäure mit den einen metallischen Superoxyden in sogenannte Chlormetalle, freies Chlor und Wasser, mit den andern ebenfalls in Chlormetalle und Wasserstoffsuperoxyd sich umsetzt.

Die erste Gruppe dieser Sauerstoffverbindungen besteht aus den Superoxyden des Mangans, Bleies, Nickels, Kobaltes, Wismuthes und Silbers, wozu auch noch die Uebermangan-, Chrom- und Vanadsäure gezählt werden dürfen. Zu der andern Gruppe gehören die Superoxyde des Bariums, Strontiums, Calciums und der übrigen alkalischen Metalle.

Die erste Gruppe ist weiter negativ dadurch charakterisirt, dafs kein ihr angehöriges Superoxyd mit irgend einer wasserhaltigen Säure: Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure u. s. w. das Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen vermag, und die zweite Gruppe dadurch, dafs keines ihrer Superoxyde unter irgend welchen Umständen aus der Salzsäure oder irgend einem salzsaurem Salze Chlor zu entwickeln im Stande ist.

Es kommt ferner sämmtlichen Superoxyden der ersten Gruppe das Vermögen zu, das Wasserstoffsuperoxyd in Sauerstoff und Wasser zu zerlegen, wobei sie selbst katalysirt werden, während die Superoxyde der zweiten Gruppe und das Wasserstoffsuperoxyd vollkommen gleichgültig gegen einander sich verhalten.

Alle Superoxyde der ersten Gruppe bläuen augenblicklich die frisch bereitete Guajaktinctur, während die Superoxyde der zweiten Gruppe gleich dem Wasserstoffsuperoxyd diefs nicht nur nicht thun, sondern umgekehrt die durch die Superoxyde der ersten Gruppe gebläuete Harzlösung wieder entfärben.

Das volta'sche oder elektromotorische Verhalten der Körper steht bekanntermaſsen in engem Zusammenhang mit ihrer chemischen Natur oder bestimmten allotropen Zuständen. So ist z. B. der freie ozonisirte Sauerstoff eine stark elektro-negative Materie, während der gewöhnliche Sauerstoff in elektro-motorischer Hinsicht indifferent sich verhält, wie daraus erhellt, dafs der Erstere das Platin kräftig negativ (wie das Chlor) polarisirt, der Gewöhnliche diefs aber nicht thut. Bekannt ist nun auch, dafs das elektromotorische Verhalten der ersten Superoxydgruppe durchaus demjenigen des freien ozonisirten Sauerstoffes gleicht, die Superoxyde der zweiten Gruppe aber gegenüber Denen der ersten als elektro-positive Substanzen sich verhalten. Diese so auffallende Verschiedenheit des chemischen und volta'schen Verhaltens der beiden Superoxydgruppen mufs sicherlich irgend einen Grund haben, und nach meinem Ermessen kann derselbe in nichts Anderem, als in der Verschiedenheit der Zustände des in beiden Gruppen enthaltenen activen Sauerstoffs gesucht werden.

Der thätige Sauerstoff des Bariumsuperoxydes z. B. mufs anders beschaffen seyn, als derjenige des Mangansuperoxydes. Oder woher käme es denn sonst, dafs die Salzsäure mit $BaO_2$ Chlorbarium und Wasserstoffsuperoxyd erzeugt, mit $MnO_2$ aber in Chlormangan, freies Chlor und Wasser sich umsetzt? Warum soll der active Sauerstoff des Bariumsuperoxydes der Chlorwasserstoffsäure (um im Sinne der Davy'schen Hypothese zu reden) ihren Wasserstoff nicht eben so gut entziehen können, als diefs der thätige Sauerstoff des Mangansuperoxydes u. s. w. thut? Oder worin läge der Grund, dafs z. B. die wässerige Salpetersäure mit dem Bleisuperoxyd u. s. w. nicht in Bleioxydni-

trat und Wasserstoffsuperoxyd sich umsetzt, wie sie diefs doch so leicht mit jedem Superoxyd der zweiten Gruppe thut; warum können das Silbersuperoxyd in Salpetersäure, das Blei- und Mangansuperoxyd als solche in Essigsäure gelöst seyn, ohne dafs sich auch nur eine Spur von Wasserstoffsuperoxyd bildete? Und weshalb katalysiren die Superoxyde der ersten Gruppe und das Wasserstoffsuperoxyd sich gegenseitig mit so grofser Lebhaftigkeit, während die Superoxyde der zweiten Gruppe und $HO_2$ völlig gleichgültig gegen einander bleiben? Weshalb bläuen nur die Superoxyde der ersten Gruppe die Guajaktinctur, und warum wird die durch dieselben gebläuete Harzlösung durch diejenigen der zweiten Gruppe wieder entfärbt? Woher endlich der so grofse Unterschied, welcher sich zwischen dem elektromotorischen Verhalten beider Superoxydgruppen zeigt?

Diese Fragen scheinen mir ihre Beantwortung einzig und allein in der Annahme zu finden, dafs der thätige Sauerstoff der einen Superoxydgruppe in einem Zustande sich befindet, genau entgegengesetzt demjenigen, in welchem der active Sauerstoff der andern Gruppe existirt, in der Annahme also, dafs in den einen Superoxyden positiv-activer, in den andern negativ-activer Sauerstoff vorhanden sey.

Da in der Folge von den beiden Superoxydgruppen noch manchmal die Rede seyn wird, so werde ich der Kürze halber die Superoxyde der ersten Gruppe bisweilen »*Ozonide*« und diejenigen der zweiten Gruppe »*Antozonide*« nennen, zu welchen beiden Abtheilungen jedoch, wie diefs später sich zeigen wird, noch andere sauerstoffhaltige Verbindungen als diejenigen gehören, welche man bisher Superoxyde genannt hat.

Aus vielen von mir schon anderwärts angegebenen, der Analogie entnommenen Gründen kann ich nicht umhin, der ältern Theorie gemäfs, das Chlor, Brom und Jod für sauerstoffhaltige Verbindungen anzusehen und noch des Weiteren anzunehmen, dafs ein Theil des Sauerstoffgehaltes die-

ser Körper in demjenigen Zustande existire, in welchem der freie ozonisirte — wie auch der in der Uebermangansäure, dem Bleisuperoxyd u. s. w. vorhandene active Sauerstoff sich befindet, dafs also jene für einfach geltende Stoffe der Gruppe der Ozonide angehören.

Bezeichnen wir, wie oben geschehen, die beiden von mir angenommenen thätigen Sauerstoffarten mit $\overset{\circ}{\theta}$ und $\overset{\circ}{\Theta}$, das Wasserstoffsuperoxyd mit $HO + \overset{\circ}{\theta}$, das Muriumsuperoxyd (Chlor) mit $MuO + \overset{\circ}{\Theta}$, somit das Bariumsuperoxyd mit $BaO + \overset{\circ}{\theta}$, das Mangansuperoxyd mit $MnO + \overset{\circ}{\Theta}$ und die Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) mit $MuO + HO$, so läfst sich leicht begreifen, warum die Einwirkungsweise dieser Säure auf das Bariumsuperoxyd eine andere als diejenige auf das Mangansuperoxyd ist.

Aus einem uns noch gänzlich unbekannten Grunde kann HO nur mit $\overset{\bullet}{\theta}$ sich chemisch vergesellschaften, um dasjenige zu bilden, was wir bis jetzt Wasserstoffsuperoxyd genannt haben, und eben so vermag MuO (die hypothetisch wasserfreie Salzsäure der ältern Chemiker) nur mit $\overset{\bullet}{\Theta}$ sich zu verbinden, um dasjenige zu erzeugen, was die heutige Chemie mit dem Namen Chlor bezeichnet. Bringen wir nun $MuO + HO$ mit $BaO + \overset{\circ}{\theta}$ zusammen, so vereiniget sich MuO mit BaO zu salzsaurem Baryt und HO mit $\overset{\circ}{\theta}$ zu Wasserstoffsuperoxyd gemäfs der Gleichung $MuO, HO + BaO, \overset{\bullet}{\theta} = MuO, BaO + HO, \theta$.

Lassen wir dagegen die Salzsäure auf $MnO + \overset{\circ}{\Theta}$ einwirken, so tritt ein Theil von MuO mit $\overset{\circ}{\Theta}$ zu Muriumsuperoxyd und ein anderer Theil von MuO mit MnO zu salzsaurem Manganoxydul zusammen unter Austreten des mit der Salzsäure verbunden gewesenen Wassers gemäfs der Gleichung $2MuO, HO + MnO, \overset{\circ}{\Theta} = MuO, \overset{\circ}{\Theta} + MnO, MuO + 2HO$. Hieraus würde sich überhaupt erklären, warum nur die Superoxyde der ersten Gruppe aus Salz-

säure oder salzsauren Salzen Chlor entbinden können, und warum nur die Superoxyde der zweiten Gruppe mit Salzsäure oder andern wasserhaltigen Säuren Wasserstoffsuperoxyd zu bilden vermögen.

Eben so wird durch meine Annahme das verschiedenartige Verhalten der beiden Superoxydgruppen gegen die Guajaktinctur begreiflich. Da nur $\overset{o}{\ominus}$ mit dem Guajakharze die bekannte blaue Verbindung bilden kann, nicht aber $\overset{o}{\oplus}$ oder O, jenes $\overset{o}{\ominus}$ aber meiner Voraussetzung gemäfs nur in den Ozoniden, $\overset{o}{\oplus}$ in den Antozoniden vorhanden ist, so vermögen auch einzig die Ersteren, wie das freie $\overset{o}{\ominus}$ selbst, das Guajak zu bläuen. Und eben weil die gebläuete Lösung dieses Harzes $\overset{o}{\ominus}$ enthält, mufs sie durch die Antozonide, z. B. durch Wasserstoffsuperoxyd entfärbt werden, deren $\overset{o}{\oplus}$ mit dem $\overset{o}{\ominus}$ der Harzlösung sich zu O ausgleicht.

Was das verschiedenartige Verhalten der beiden Superoxydgruppen zum Wasserstoffsuperoxyd betrifft, so läfst sich nach meinem Ermessen aus ihm allein schon nicht nur auf die Verschiedenheit, sondern auch auf die chemische Gegensätzlichkeit oder Polarität des in den besagten Gruppen enthaltenen activen Sauerstoffes schliefsen. Ist z. B. das Bariumsuperoxyd $= BaO + \overset{o}{\oplus}$, das Mangansuperoxyd $= MnO + \overset{o}{\ominus}$ und das Wasserstoffsuperoxyd $= HO + \overset{o}{\oplus}$, so können sich nur $HO + \overset{o}{\oplus}$ und $MnO + \overset{o}{\ominus}$ in Manganoxydul, Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umsetzen, und müssen $BaO + \overset{o}{\oplus}$ und $HO + \overset{o}{\oplus}$ gleichgültig gegen einander bleiben, weil nur $\overset{o}{\oplus}$ und $\overset{o}{\ominus}$, nicht aber $\overset{o}{\oplus}$ und $\overset{o}{\oplus}$ oder $\overset{o}{\ominus}$ und $\overset{o}{\ominus}$ zu O sich auszugleichen vermögen.

Aus der Annahme, dafs die Zustände des in den beiden Superoxydgruppen enthaltenen activen Sauerstoffs einander polar entgegengesetzt seyen und die gegenseitige Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes und der Superoxyde der ersten Gruppe auf einer Ausgleichung oder Aufhebung dieser gegen-

sätzlichen Zustände beruhe, würde aber ganz allgemein folgen, dafs unter geeigneten Umständen jedes Ozonid zu jedem Antozonid gerade so wie das Wasserstoffsuperoxyd zu dem Mangansuperoxyd sich zu verhalten hätte, d. h. dafs sie sich gegenseitig katalysirten.

Und wie man leicht einsieht, würde aus der besagten Annahme noch die weitere Folgerung zu ziehen seyn, dafs jedes Ozonid gegen jedes andere Ozonid, wie auch jedes Antozonid gegen jedes andere Antozonid, wie das Wasserstoffsuperoxyd gegen das Baryumsuperoxyd und das Mangansuperoxyd gegen das Bleisuperoxyd sich verhalten, d. h. wirkungslos bleiben sollte.

Sehen wir nun, wie die Sache in der Wirklichkeit sich verhält. Da mit wenigen Ausnahmen sämmtliche Ozonide und Antozonide im festen Zustand existiren und gemäfs der alten chemischen Regel *Corpora non agunt nisi soluta,«* so steht nicht zu erwarten, dafs ein festes Ozonid auf ein gleichbeschaffenes Antozonid katalysirend einwirken werde. In der That lehrt auch die Erfahrung, dafs aus einem noch so innigen Gemenge, z. B. von Baryum- und Silbersuperoxyd keine Spur von Sauerstoff sich entbindet. Schon anders aber verhält sich die Sache bei Anwesenheit von Wasser. Uebergiefst man mit dieser Flüssigkeit das letzterwähnte Superoxydgemenge, so tritt sofort eine lebhafte Sauerstoffgasentwicklung ein, das Baryumsuperoxyd wird zu Baryt (welcher sich im Wasser löst) und das Silbersuperoxyd zu metallischem Silber reducirt. Eben so lebhaft katalysiren sich gegenseitig, bei Anwesenheit von Wasser, das Baryumsuperoxyd und Silberoxyd, und der Kürze wegen will ich hier ganz im Allgemeinen bemerken, dafs alle die Oxyde, Superoxyde und Säuren, welche das Wasserstoffsuperoxyd zerlegen und dabei selbst entweder all ihren Sauerstoff oder nur einen Theil desselben verlieren, unter Beiseyn des Wassers auch ganz ähnlich gegen das Baryumsuperoxyd sich verhalten; sie wirken indessen, wie sich diefs des festen Zustandes von $BaO_2$ halber zum Voraus erwarten läfst, nicht so rasch und energisch katalysirend auf das Letztere

als auf das flüssige Wasserstoffsuperoxyd ein. Silberoxyd und Silbersuperoxyd katalysiren $BaO_2$ lebhafter, als diefs das Bleisuperoxyd thut, und dieses wirkt etwas lebhafter als das Mangansuperoxyd.

Es ist oben der Thatsache erwähnt worden, dafs das Wasserstoffsuperoxyd ($HO + \overset{o}{\Theta}$) den freien ozonisirten Sauerstoff ($\overset{o}{\Theta}$) in gewöhnlichen (O) überführe, und umgekehrt dieser ozonisirte Sauerstoff auch den activen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes in unthätigen verwandle und dadurch in Freiheit setze. Das ganz gleiche Verhalten gegen einander zeigen auch das Baryumsuperoxyd ($BaO + \overset{o}{\Theta}$) und der freie ozonisirte Sauerstoff. Schüttelt man möglichst stark ozonisirte Luft mit Baryumsuperoxyd, das in verhältnifsmäfsig viel Wasser zertheilt ist, lebhaft zusammen, so verschwindet beinahe augenblicklich auch die letzte Spur des vorhandenen ozonisirten Sauerstoffs, wie man sich hievon leicht mittelst feuchten Jodkaliumstärkepapiers überzeugen kann. Behandelt man eine gegebene Menge von $BaO_2$ mit hinreichend viel ozonisirtem Sauerstoff, so wird das Superoxyd zu Baryt reducirt, aus welchen Thatsachen erhellt, dafs der freie ozonisirte Sauerstoff mit dem gebundenen activen Sauerstoff des Baryumsuperoxydes sich gerade so zu gewöhnlichem Sauerstoff ausgleicht, wie er es mit dem thätigen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes thut.

Sind die das Baryumsuperoxyd katalysirenden Ozonide in Säuren gelöst, oder wird ein Gemeng von $BaO_2$ und einem Ozonid, welches mittelst Wasserstoffsuperoxydes oder Erhitzung zur Salzbasis oder zu Metall reducirt werden kann, mit einer Säure übergossen, so findet die gegenseitige Katalyse von $BaO_2$ und seinem gegensätzlichen Oxyd ungleich rascher und vollständiger statt, als diefs bei blofser Anwesenheit von Wasser geschieht, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

Führt man in die tiefbraune Lösung des Mangansuperoxydes in Essigsäure fein gepülvertes Baryumsuperoxyd ein, so entfärbt sich sofort die Flüssigkeit unter Bildung essig-

sauren Barytes und Manganoxydules und der lebhaftesten Entwickelung von Sauerstoffgas.

Eben so verhält sich das Baryumsuperoxyd gegen die braune Lösung des Silbersuperoxydes in kalter Salpetersäure, oder gegen das in Essigsäure gelöste Bleisuperoxyd: es entsteht im ersten Falle (wenn nicht zu viel Ba O, angewendet) Baryt- und Silberoxydnitrat und im zweiten Falle Baryt- und Bleioxydacetat, natürlich unter lebhafter Entbindung von Sauerstoffgas.

Behandelt man eine etwas verdünnte Lösung reinen salpetersauren Silberoxydes mit Baryumsuperoxyd, so setzt sich das Ganze ziemlich rasch in Barytnitrat, metallisches Silber und gewöhnlichen Sauerstoff um. Giefst man auf ein inniges Gemeng von Baryumsuperoxyd und Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd Essigsäure oder verdünnte Salpetersäure, so tritt eine stürmische Entwickelung von Sauerstoffgas ein, und es bilden sich die Acetate oder Nitrate des Barytes, Bleioxydes oder Manganoxydules. Trägt man in ein Gemisch von verdünnter Salpetersäure und einer Lösung der Uebermangansäure oder des übermangansauren Kalis fein gepulvertes Baryumsuperoxyd ein, so entfärbt sich die blaurothe Flüssigkeit augenblicklich unter Bildung von Baryt- und Manganoxydulnitrat unter lebhaftester Entbindung von Sauerstoffgas.

Führt man in salpetersäurehaltige Chromsäurelösung Baryumsuperoxyd ein, so setzt sich das Ganze rasch in salpetersauren Baryt, salpetersaures Chromoxyd und gewöhnlichen Sauerstoff um, welcher selbstverständlich frei wird.

Fügt man zu dem Gemische eines gelösten Eisenoxydsalzes (z. B. des Nitrates) und Kaliumeisencyanides gepülvertes Baryumsuperoxyd, so wird unter lebhafter Entwickelung von gewöhnlichem Sauerstoffgas Berlinerblau gefällt.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dafs das Baryumsuperoxyd ähnlich oder vielmehr gleich dem Wasserstoffsuperoxyd zu den Superoxyden der ersten Gruppe oder zu den Ozoniden im Allgemeinen sich verhält. Man könnte freilich auch annehmen, dafs in allen den vorhin angeführten

Fällen sich erst Wasserstoffsuperoxyd bilde und es das Letztere sey, welches die vorhin beschriebenen katalytischen Wirkungen hervorbringe. Indessen kommt, wie mir scheint die Sache auf das Gleiche heraus, denn es ist doch immer der im Baryumsuperoxyd enthaltene active Sauerstoff, welcher die besagten Wirkungen verursacht, und es kann deshalb auch völlig gleichgültig seyn, ob man diesen Sauerstoff erst vorher noch an das Wasser treten oder unmittelbar vom Baryumsuperoxyd aus wirken läfst.

Das bisher Gesagte möchte ich jedoch nicht so verstanden wissen, als ob ich annähme, dafs das $\overset{o}{\oplus}$ der Antozonide zu dem $\overset{o}{\ominus}$ der Ozonide einen absoluten Gegensatz bilde, oder dafs zwischen dem $\overset{o}{\oplus}$ der verschiedenen Ozonide und dem $\overset{o}{\ominus}$ der verschiedenen Ozonide gar kein Unterschied bestehe. Es giebt Thatsachen, welche vermuthen lassen, dafs alle Zustandsunterschiede des Sauerstoffs nur relative seyen, was, wie man leicht begreift, die Möglichkeit einschlöfse, dafs unter gegebenen Umständen z. B. $\overset{o}{\oplus}$ in $\overset{o}{\ominus}$ sich überführen liefse und noch andere Zustandswandlungen des Sauerstoffs zu bewerkstelligen wären. Ich werde übrigens diesen theoretisch gar nicht unwichtigen Gegenstand in einer eigenen Arbeit behandeln, für welche bereits thatsächliche Materialien vorliegen.

Noch mufs schliefslich einiger Thatsachen umständliche Erwähnung geschehen, die eigentlich schon früher hätten besprochen werden sollen, welche ich aber absichtlich gesondert hervorheben wollte, weil ich der Meinung bin, dafs dieselben auch ganz besonders zu Gunsten der Annahme sprechen, dafs der in beiden Superoxydgruppen vorhandene active Sauerstoff in zwei einander polar entgegengesetzten Zuständen existire.

Wenn erfahrungsgemäfs die Salzsäure mit den Superoxyden der ersten Gruppe nur Muriumsuperoxyd (Chlor), mit den Superoxyden der zweiten Gruppe nur Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen vermag und dieser Reactions-

unterscheid wirklich in der von mir weiter oben bezeichneten Ursache begründet liegt, so sollte aus einem innigen Gemenge zweier gegensätzlicher Superoxyde durch Salzsäure weder Chlor entbunden, noch Wasserstoffsuperoxyd gebildet, sondern der in beiden Superoxyden enthaltene active Sauerstoff als unthätiger in Freiheit gesetzt werden. Dem ist nun wirklich auch so, denn übergiesst man ein möglichst inniges, aus fünf Theilen Baryumsuperoxyd und zwei Theilen Mangansuperoxyd bestehendes Gemenge mit etwas verdünnter Salzsäure, so setzt sich das Ganze sehr rasch in salzsauren Baryt, salzsaures Manganoxydul und frei werdenden gewöhnlichen Sauerstoff um, welchem auch keine Spur von Chlor beigemengt ist.

Dieses so auffallende Ergebniss erklärt sich vollkommen, wenn meiner Annahme gemäss das Baryumsuperoxyd = BaO + ⊕, das Mangansuperoxyd = MnO + ⊖, das Chlor = MuO + ⊖, das Wasserstoffsuperoxyd = HO + ⊕ und die Salzsäure = MuO + HO ist. Indem BaO und MnO mit MuO zu salzsaurem Baryt und Manganoxydul sich verbinden, gleicht sich das ⊕ des einen Superoxydes mit dem ⊖ des andern Superoxydes zu O aus, und da dieses O als solches weder mit HO zu Wasserstoffsuperoxyd noch mit MuO zu Muriumsuperoxyd sich chemisch zu vergesellschaften fähig ist, so kann unter den erwähnten Umständen auch keines dieser Superoxyde gebildet werden und muss deshalb der indifferente Sauerstoff aus seinen Verbindungen sich abtrennen.

Kaum brauche [illegible] gegensätzlicher Superoxyde die Salzsäure gerade so wie die [illegible] Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. [illegible]. Jene [illegible] Superoxyde [illegible] vereinigen.

Ganz so wie die Salzsäure verhält sich [illegible] und [illegible]

vorhin erwähnten Superoxydgemeng Brombaryum und Brommangan bildet unter stürmischer Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases, dem ebenfalls keine Spur freien Bromes beigemengt ist.

Was die wässerige Jodwasserstoffsäure betrifft, so wirkt sie zwar den beiden vorhin erwähnten Säuren ähnlich auf das besagte Superoxydgemeng ein, d. h. setzt sich mit demselben unter Sauerstoffgasentwickelung in Jodbaryum und Jodmangan um; es kommen jedoch hierbei merkliche Spuren freien Jodes zum Vorschein, wie diefs schon die Färbung der Flüssigkeit zeigt und mittelst des Stärkekleisters aufser Zweifel gestellt wird.

Sind, wie ich dafür halte, das Brom, Jod und Chlor Ozonide, d. h. sauerstoffhaltige Verbindungen, welche $\overset{o}{\Theta}$ enthalten, so sollten sie auch auf das Wasserstoffsuperoxyd, wie überhaupt auf die Superoxyde der zweiten Gruppe (Antozonide) einen katalisirenden Einflufs ausüben, ähnlich demjenigen, welchen z. B. das Bleisuperoxyd gegen $HO_2$ äufsert. Da ich das Verhalten der drei genannten Salzbildner zum Wasserstoffsuperoxyd und zu den Antozoniden überhaupt in einer besondern Arbeit zu behandeln gedenke, so will ihr hier vorläufig nur eines Ergebnisses meiner bisherigen Untersuchungen über diesen Gegenstand erwähnen, welches nach meinem Dafürhalten in einer nahen Beziehung zu der vorliegenden Frage steht.

*Brom und Wasserstoffsuperoxyd.* Läfst man in Wasserstoffsuperoxyd ein Tröpfchen reinen Bromes fallen, so bedeckt sich dasselbe mit einer Gasblase, welche bald so grofs wird, dafs sie sich vom Brom ablöst und in der Flüssigkeit aufsteigt; es folgt schnell eine zweite, dritte u. s. w. Blase nach, und dieses am Brome sich entbindende Gas ist nichts Anderes als gewöhnlicher Sauerstoff. Schüttelt man den Bromtropfen sofort mit dem Wasserstoffsuperoxyd zusammen, so tritt eine stürmische Sauerstoffgasentwickelung ein, gerade so, als ob man Blei- oder Mangansuperoxyd mit $HO_2$ in Berührung gesetzt hätte. Das Brom bleibt je-

doch nicht als solches in der Flüssigkeit gelöst, wie diess nach obigen Angaben z. B. die mit Wasserstoffsuperoxyd vermischte Chromsäure thut, welche zwar $HO_2$ katalysirt, nicht aber selbst katalysirt wird.

Hat man zu einer gegebenen Menge Broms hinreichend viel Wasserstoffsuperoxyd gefügt, so wird eine farblose, sauerschmeckende, das Lakmuspapier stark röthende Flüssigkeit erhalten, welche nicht mehr nach Brom riecht und die, mit etwas Chlorwasser versetzt, sich augenblicklich braungelb färbt in Folge frei gewordenen Broms.

Stellt man den Versuch so an, dafs Wasserstoffsuperoxyd in hinreichender Menge mit einer concentrirten wässerigen Bromlösung vermischt wird, so treten selbstverständlich die Gleichungen ein: augenblickliche Entfärbung des Bromwassers, Verschwinden des Bromgeruches, Sauerwerden der Flüssigkeit, Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Wiedergelbwerden der farblosen Flüssigkeit bei Zusatz von Chlorwasser.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dafs bei der Einwirkung des Broms auf Wasserstoffsuperoxyd dasjenige entsteht, was die Chemiker Bromwasserstoffsäure nennen, ein Ergebnifs, das merkwürdig und unerwartet genug ist, und welches die heutige Theorie wohl nicht anders als durch die an und für sich sehr unwahrscheinliche Annahme erklären kann, dafs das Brom dem Wasserstoffsuperoxyd den Wasserstoff entziehe und dadurch den mit diesem Elemente verbundenen Sauerstoff in Freiheit setze.

Bei meinen Ansichten über die chemische Natur des Broms mufs ich natürlich die eben erwähnten Erscheinungen anders deuten: ich leite den entbundenen Sauerstoff theils vom Wasserstoffsuperoxyd ($HO + \dot{\ominus}$), theils vom Bromiumsuperoxyd ($Brom = BrO + \dot{\Theta}$) her und überlasse es dem Ermessen unbefangener Chemiker, zu entscheiden, auf welcher Seite das gröfsere Gewicht der Analogie liege.

Da bekanntlich alle die durch das Brom, Jod und Chlor hervorgebrachten Oxydationswirkungen, wie überhaupt alle

auf diese drei Stoffe sich beziehenden Erscheinungen eben so genügend nach der Berthollet'schen als Davy'schen Hypothese sich erklären lassen, so sind es bis jetzt nur Gründe der Analogie, welche den Chemiker bestimmen können, die eine Ansicht für wahrscheinlicher als die andere zu halten. Was mich betrifft, so ist es unnöthig zu wiederholen, dafs ich der ältern Theorie den Vorzug gebe, trotz des etwas misslichen und bedenklichen Umstandes, dafs die übrige chemische Welt seit einem halben Jahrhundert das Gegentheil thut und Denjenigen mitleidig belächelt, welcher an der Richtigkeit der englischen Lehre auch nur im Mindesten zu zweifeln wagt.

## VI. *Ueber die Lösungen der Manganoxydsalze; von Heinr. Rose.*

Das Manganoxyd ist eine so schwache Base, dafs es aus vielen seiner salzartigen Verbindungen, namentlich aus dem schwefelsauren Manganoxyd und aus der Lösung des Manganchlorids durch die geringsten Mengen von Wasser als Hydrat ausgeschieden wird, und dafs es daher nicht gut möglich ist, viele Manganoxydsalze in Lösungen zu erhalten. Es gelingt diefs nicht, selbst wenn man diese Salze mit einem Ueberschufs von Säure behandelt.

Carius, dem wir die Darstellung eines reinen schwefelsauren Manganoxyds verdanken [1]), hat gezeigt, dafs sich dasselbe nur dann in überschüssiger Schwefelsäure löst, wenn es zugleich Manganoxydul enthält. Es bildet dann eine purpurrothe Lösung.

In der Lösung dieses Doppelsalzes wird das Manganoxyd, wegen der Gegenwart der grofsen Menge der freien Säure erst durch eine gröfsere Menge von Wasser, aber

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 98, S. 53.

vollständig gefällt. In der von Manganoxydhydrat getrennten Flüssigkeit findet man immer die Gegenwart von Manganoxydul.

Die Lösungen des Manganoxyds in Sauerstoffsäuren haben hinsichtlich ihrer Farbe eine solche Aehnlichkeit mit der einer Lösung des übermangansauren Kalis, dafs sie oft für Lösungen von Uebermangansäure gehalten worden sind, und zwar für eine Modification der Uebermangansäure, die sich durch ihre gröfsere Beständigkeit von der Uebermangansäure des gewöhnlichen übermangansauren Kalis unterscheidet [1]).

Am merkwürdigsten verhält sich die Lösung des phosphorsauren Manganoxyds.

Erhitzt man Manganoxyd, Manganoxyd-Oxydul, Mangansuperoxyd, mangansaure oder übermangansaure Salze mit syrupartiger Phosphorsäure, so lösen sie sich in derselben auf. Hat man so lange erhitzt, bis die Säure anfängt sich schwach zu verflüchtigen, so hat die Masse heifs eine schöne tief blaue Farbe, dem Blau, das Kobaltoxyd den Flüssen mittheilt, ähnlich. Beim Erkalten wird die Farbe schön purpurfarben; mit Wasser giebt sie eine Lösung von derselben Farbe, vollkommen ähnlich einer Lösung des übermangansauren Kalis. Sie enthält aber Manganoxyd, das durch die Phosphorsäure gegen die Fällung durch Wasser geschützt wird, durch sie eine grofse Beständigkeit erhält, selbst durch langes Kochen nicht zersetzt wird und überhaupt ein verändertes Verhalten gegen Reagentien zeigt, wie im Allgemeinen die Phosphorsäure in dieser Hinsicht wie Weinsteinsäure und andere organische Säuren auf viele Metalloxyde wirkt. Kalihydrat bringt in der Lösung einen braunen Niederschlag hervor; die über demselben stehende Flüssigkeit ist farblos. Fügt man zu der Lösung eine bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung von Chromoxyd in einem Ueberschufs von Kalihydrat, so wird durch diese braunes Manganoxyd gefällt; die filtrirte

1) Berzelius, Lehrbuch der Chem. 5te Auflage Bd. 2, S. 768. Dessen Jahresbericht, 26ster Jahrg. 1847, S. 276.

Flüssigkeit ist farblos, nicht gelb gefärbt, und enthält keine Spur von chromsaurem Kali; sie konnte deshalb keine Uebermangansäure enthalten. Ammoniak erzeugt in der Lösung keinen Niederschlag, sondern nur eine tief dunkelbraune Färbung, die auch nach Verdünnung mit vielem Wasser klar bleibt. In dieser Lösung bringt Schwefelammonium keine Fällung von Schwefelmangan hervor. Eine Lösung von kohlensaurem Natron giebt einen hellbraunen Niederschlag; die darüber stehende Flüssigkeit bleibt aber braun gefärbt. Durch Schwefelammonium wird nach längerer Zeit Schwefelmangan darin erzeugt. Fügt man nach der Sättigung der rothen Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron eine Lösung von Cyankalium hinzu, so erhält man eine klare braune Lösung, in welcher durch Schwefelammonium kein Schwefelmangan entsteht.

Durch Oxalsäure wird die rothe Lösung sogleich braun, und nach längerer Zeit ganz farblos. Fügt man Chlorwasserstoffsäure zu der etwas concentrirten rothen Lösung, so wird dieselbe dunkelbraun, und erhält die Farbe des Manganchlorids. Verdünnt man aber mit Wasser, so wird die Lösung wiederum purpurfarben. Durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure wird die Lösung nicht entfärbt; auch nach längerem Erhitzen wird die Farbe der Lösung nur etwas heller. Selbst wenn dann Alkohol hinzugefügt wird, ist ein längeres Erhitzen und Zeit erforderlich, um eine Entfärbung hervorzubringen. Die Gegenwart der Phosphorsäure verhindert also lange die Desoxydation des Manganoxyds durch Chlorwasserstoffsäure. Schnell aber findet eine Entfärbung statt, wenn man zu der rothen Lösung Chlorwasserstoffsäure und etwas Zucker gesetzt hat und dann erwärmt wird.

Salpetersäure, welche eine auch nur kleine Menge von salpetrichter Säure enthält, entfärbt die rothe Lösung sogleich.

Durch kohlensaure Baryterde wird schon bei gewöhnlicher Temperatur die rothe Lösung sogleich entfärbt, und rothes phosphorsaures Manganoxyd gefällt. Die filtrirte

Lösung enthält keine fixen Bestandtheile. Die rothe Fällung löst sich mit purpurrother Farbe in Säuren auf, und zeigt nach Abscheidung der Baryterde vermittelst Schwefelsäure die ursprünglichen Eigenschaften.

Kaliumeisencyanür bewirkt in der rothen Lösung einen grünlichen, und Kaliumeisencyanid einen braunen Niederschlag wie in einer Manganchloridlösung.

So täuschend ähnlich die Lösung des phosphorsauren Manganoxyds hinsichtlich der Farbe der des übermangansauren Kalis ist, so findet ein geringer Unterschied statt, wenn man beide beim Lampenlicht betrachtet oder, mit sehr vielem Wasser verdünnt, sie beim Lampen- oder beim Tageslicht untersucht. Das übermangansaure Kali behält in beiden Fällen seine Purpurfarbe; die Lösung des phosphorsauren Manganoxyds hingegen verliert den Stich ins Violette, und wird mehr rein roth.

Wird die Lösung des Manganoxyds in syrupartiger Phosphorsäure stärker erhitzt, so wird sie entfärbt, und enthält Manganoxydul. Bei gröfseren Mengen von aufgelöstem Manganoxyd ist dazu ein langes Schmelzen erforderlich; schneller aber wird die Entfärbung bewirkt, wenn man im Platingefäfs den Syrup bei so starkem Rothglühen erhitzt, dafs er kocht. — Bringt man in die farblose Masse etwas Salpeter oder chlorsaures Kali, und erhitzt gelinde das Ganze, so wird sie wieder blau und nach dem Erkalten purpurfarben.

Schmelzt man Manganoxydul oder ein Manganoxydulsalz mit syrupartiger Phosphorsäure, so erhält man eine farblose klare Masse, die sich vollständig in Wasser löst. Die geringsten Mengen von Manganoxyd in Oxydul oder von einer anderen höheren Oxydationsstufe des Mangans färben dieselben purpurroth.

In der farblosen Lösung bringt Kalihydrat anfangs keine Veränderung hervor; nach und nach bräunt sich aber die Flüssigkeit von der Oberfläche aus, und es setzt sich endlich ein brauner Niederschlag von Manganoxydhydrat ab. Schneller geschieht diefs durchs Erhitzen. Ammoniak läfst

die Lösung ganz unverändert; auch nach langer Zeit findet keine Bildung von Manganoxydhydrat statt. Wird sie erhitzt, so erzeugt sich in ihr eine weifse Fällung von metaphosphorsaurem Manganoxydul, die sich in vielem Wasser nicht löst. Durch Schwefelammonium wird in der ammoniakalischen Lösung keine Fällung von Schwefelmangan erzeugt; auch salpetersaures Silberoxyd bringt darin nicht einen schwarzen Niederschlag von Manganoxyd-Silberoxydul hervor. Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid verhalten sich gegen die Lösung wie gegen andere Manganoxydullösungen. Kohlensaure Baryterde fällt aus der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur das metaphosphorsaure Manganoxydul vollständig. Wird das Gefällte in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die gelöste Baryterde durch Schwefelsäure entfernt, so wird in der Lösung durch Kalihydrat eine Fällung erzeugt, die sich sehr bald bräunt; Ammoniak fällt schon bei gewöhnlicher Temperatur einen weifsen Niederschlag, den aber Schwefelammonium nicht in Schwefelmangan verwandelt.

Hat man Manganoxydul in syrupartiger Phosphorsäure durchs Erhitzen gelöst, so wird die farblose Masse purpurfarben, wenn man sie längere Zeit beim Zutritt der Luft erhitzt, aber nur in einem schwachen Grade, so dafs sie nicht anfängt sich zu verflüchtigen. Sie kann aber auf diese Weise nur eine schwache und helle Purpurfarbe annehmen. Es zeigen sich also hier ähnliche Erscheinungen, wie beim Auflösen manganhaltiger Körper in Phosphorsalz vermittelst der Löthrohrflamme. In der äufsern Flamme ist die Perle amethystfarben aber nicht stark, wenigstens lange nicht so stark wie im Boraxglase; in der innern Flamme wird sie aber farblos, und dieser Erfolg wird weniger durch die reducirenden Gasarten des Löthrohrs hervorgebracht, als durch die blofse Einwirkung der hohen Temperatur beim Ausschlufs der Luft.

Die Lösung des Manganchlorids theilt nicht die Purpurfarbe der Lösungen der Sauerstoffsalze des Oxyds. Sie sieht bekanntlich dunkelschwarzbraun aus. Gegen Reagen-

tien verhält sich übrigens die Lösung des Chlorids und die des schwefelsauren Manganoxyds (das Oxydul enthält) ziemlich ähnlich. Aus beiden wird durch Wasser das Manganoxyd als Hydrat gefällt. In der schwarzbraunen Lösung des Chlorids ist immer auch etwas Chlorür enthalten. Fügt man zu einer etwas concentrirten Manganchloridlösung syrupartige Phosphorsäure, so erfolgt keine Veränderung. Verdünnt man aber das Ganze mit Wasser, so erhält man eine purpurrothe Lösung.

Walter Crum hat eine Methode angegeben, um die kleinsten Mengen von Manganoxydul in einer Lösung zu erkennen [1]). Sie besteht darin, dafs man braunes Bleisuperoxyd mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, und dann eine kleine Menge von der Lösung hinzusetzt. Die Flüssigkeit nimmt bei Gegenwart von Manganoxydul eine intensiv purpurrothe Farbe an, die sehr leicht zu erkennen ist, wenn der Ueberschufs des Superoxyds sich zu Boden gesetzt hat. Diese Probe ist in der That von einer überraschenden Empfindlichkeit, und gewifs die empfindlichste auf Mangan auf nassem Wege. Die Purpurfarbe der Lösung rührt aber nicht von Uebermangansäure, sondern von Manganoxyd her.

Ebenso wird nach manchen Methoden, die zur Darstellung von Uebermangansäure gegeben worden sind, nur eine Lösung von Manganoxyd erhalten [2]).

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd 55, S. 219.
2) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., Bd. 25, S. 639.





## VII. *Ueber die seitliche Verschiebung des Bildes im Mikroskope bei schiefer Beleuchtung; von Prof. der pathologischen Anatomie Heschl in Krakau.*

---

Im vierten Hefte dieser Ann. vom laufenden Jahre S. 654 macht Hr. Zeis in Jena auf eine nicht uninteressante Erscheinung aufmerksam. Wenn man nämlich bei sogenannter schiefer Beleuchtung ein Mikroskop auf ein Object einstellt, so scheint sein Bild, vom Hervordämmern bis zur völligen Klarheit und von da bis zum Wiederverschwinden, eine seitliche Bewegung durch das Gesichtsfeld zu machen, während es bei gerade von unten auffallendem Lichte einfach auftaucht, deutlich wird und wieder vergeht. Diese Seitenbewegung erfolgt in der Art, dafs, wenn man das Objectiv vom Object entfernt, d. i. aufwärts schraubt, das Bild sich nach jener Seite verrückt, auf welcher der Spiegel steht. Nähert man das Objectiv dem Object, (schraubt man abwärts), so weicht das Bild nach der dem Spiegel entgegengesetzten Seite ab.

Diese Verschiebung ist eine stärkere bei stärkerer Verstellung des Spiegels; bei ungefähr 20° Abweichung des Spiegels beträgt der Weg, den das Object (ein Coconfaden oder ähnliches) zurücklegt, während es im Mikroskop sichtbar ist, 0,0012 bis 0,0010 par. Zoll, bei 40° Spiegel-Abweichung 0,0025 bis 0,0027 par. Zoll. Da beim Auf- und Abschrauben der Mikroskopröhre sich aber die Lage des Bildes in dieser ändert, so mufs nothwendig die Seitenbewegung des Bildes mit dieser Lage des Bildes im Zusammenhang stehen.

Bevor ich weiter gehe mufs ich noch einer Angabe des Hrn. Zeis a. a. O. gedenken. Er sagt nämlich: da das Mikroskop die Gegenstände verkehrt zeige, so erfolge die angedeutete Bewegung in entgegengesetztem Sinne, als oben angeführt wurde. Aber die Umkehrung des Bildes erfolgt

durch das *Objectiv*, während das *Ocular* den Gegenstand *aufrecht* giebt; hier handelt es sich aber nicht um eine Eigenschaft des *Gegenstandes*, sondern um eine des *Bildes*; die Bewegungen des Bildes bei unverrücktem Object werden daher aufreht gesehen, und geschehen in dem Sinne, wie man sie wahrnimmt. Das Bild entfernt sich daher beim Abwärtsschrauben nach der dem verstellten Spiegel entgegengesetzten Seite. Man kann sich auch mittelst eines Mikroskops, das ein aufrechtes Bild giebt, sehr leicht von der Wahrheit des Gesagten überzeugen, da nämlich in diesem das Ocular das vom Objectiv verkehrt entworfene Bild wieder umkehrt, so mufs die Bewegung des Bildes in diesem die entgegengesetzte, d. h. die von Zeis angegebene seyn, was sich auch in der That so verhält.

Bei gerader Beleuchtung sind aber die Lagen des Bildes die folgenden:

Sey in Fig. 14 Taf. III *A* die Mikroskopröhre, *O* das Objectiv, *BB* das Object, *S* der Spiegel, *C* das Ocular, so liegt das von *O* entworfene Bild des Objectes in *B'B'*, sein Mittelpunkt *B''* in der optischen Axe des Instrumentes, in der Linie *SOC*. Schraubt man *O* nach oben, so geht *B'B'* nach *DD*, wobei sich seine Lage gegen das (einmal festgestellte) Ocular und das damit verbundene Collectiv *L* so ändert, dafs es unter dieses zu liegen kommt und somit endlich verschwindet; erst durch Tieferstellen des Oculars (Verkürzung der Röhre) wird es wieder deutlich.

Schraubt man dagegen nach unten, so geht *B'B'* nach *EE*; es hebt sich und nähert sich dem Oculare, wird dadurch undeutlich und kann erst durch Ausziehen der Röhre wieder deutlich gemacht werden. Man sieht, dafs das Bild in dieser eine Bewegung macht, welche jener der Röhre gerade entgegengesetzt ist; es hebt sich, wenn man diese senkt, und umgekehrt. Da bei gerader Beleuchtung die einander entsprechenden Punkte der bei verschiedenen Objectivdistanzen entworfenen Bilder genau übereinander liegen, also *D' B'' E'* in der Axe des Mikroskops, so kann man diese

verticale Bewegung des Bildes, während man durch das Ocular sieht, nicht unmittelbar bemerken; ihr einziges Zeichen ist das Deutlich- und Undeutlichwerden des Bildes. Nimmt man aber während des Einstellens eine Seitenbewegung des Bildes gewahr, so kann sie, dem Gesagten nach, nur dadurch hervorgebracht werden, dafs sich die den einzelnen Objectivdistanzen entsprechenden Bilder nicht vertical decken, sondern einzeln betrachtet um so mehr excentrisch lagern, je tiefer der Stand des Objectivs, (je höher das Bild) ist. Bei schiefer Beleuchtung Fig. 15 Taf. III kommen die Bilder *DD'D*, *B'B''B'*, *EE'E* und alle dazwischen liegenden so zu liegen, dafs ihre Centra seitlich von *OC* liegen; und es ist klar, dafs diese Stellung der Bilder dadurch bemerklich wird, dafs sie während des Einstellens successive von unten nach oben, oder von oben nach unten gehen, je nachdem man abwärts oder aufwärts schraubt. In jedem Fall legen sie den Weg *D'E'* zurück, der bei Betrachtung von oben aber in eine Ebene gesehen wird, und somit unsere seitliche Verschiebung darstellt.

Dafs *D'B'E'* wirklich auf derselben und zwar der dem Spiegel entgegengesetzten Seite von *OC* liegt, kann dem Gesagten zufolge auch keinem Zweifel unterliegen, und kann auch durch ein einfaches Experiment gezeigt werden. Man benutze als Object einen »Coconfaden«, oder ein Glasmikrometer, lege in das Ocular ein Fadenkreuz oder Mikrometer und bringe beides *bei gerader Beleuchtung* in die zum Messen eines Objectes erforderliche Stellung. Dann schiebe man, ohne sonst am Instrumente etwas zu rühren, den Spiegel zur Seite, und es wird sogleich das Bild des Objectes auf die entgegengesetzte Seite abweichen.

Der Grund des von Hrn. Zeis näher gewürdigten Phänomens besteht somit darin, dafs das von dem seitlich gestellten Spiegel kommende Licht das Object schief durchdringt und somit schief auf das Objectiv fällt, also dem entsprechend auch ein excentrisch liegendes Bild in der Mikroskopröhre erzeugt, das in seinen verschiedenen Höhen verschieden aber entsprechend abweicht, und dessen Excen-

tricität beim Einstellen des Mikroskops als horizontale Verschiebung erscheint.

Krakau am 6. August 1858.

## VIII. *Ueber eine optische Inversion bei Betrachtung verkehrter, durch optische Vorrichtung entworfener, physischer Bilder; von H. Schröder.*

1. Im Jahre 1744 theilte Dr. Ph. Fr. Gmelin in Würtemberg der Londoner königl. Gesellschaft einige sonderbare Illusionen mit, welche er bei Betrachtung verschiedener Körper durch Teleskope und durch zusammengesetzte Mikroskope beobachtet hatte, indem sich häufig die Erhabenheiten der Körper in Vertiefungen, und die Vertiefungen in Erhabenheiten verwandelten. In anderen Fällen geschah diefs auch nicht. In den *Philos. Trans.* von 1745 hat Gmelin über diesen Gegenstand eine Abhandlung veröffentlich. Er bemühte sich ohne Erfolg einige feste Bedingungen der Erscheinung aufzusuchen, und hat auch keinen Versuch gemacht, dieselbe zu erklären.

2. Im Jahre 1780 beschäftigte sich David Rittenhouse, Präsident der amerikanischen philosophischen Societät, mit diesen Täuschungen. Er gab keine genügende Erklärung, indem er die Erscheinung lediglich auf eine Umkehrung des Schattens durch jene optischen Vorrichtungen zurückzuführen suchte. Es ist klar, dafs die blofse Umkehrung des Schattens nicht die Vorstellung einer Inversion, sondern lediglich die Vorstellung einer verkehrten Beleuchtung hervorrufen müfste.

3. Sir David Brewster im *Edinburgh Journal of Science Vol. IX.* 1826, schliefst sich der Erklärung von Rittenhouse an, und führt sie weiter aus. Da man wisse,

von welcher Seite das Licht komme, und den Schatten verkehrt sehe, so schliefst der Beobachter sogleich, sagt Brewster, dafs, was früher eine Vertiefung war, nun eine Erhabenheit seyn müsse, und umgekehrt. Die factischen Belege, welche Brewster zur Unterstützung dieser Erklärung beibringt, sind irrig, wie ich zeigen werde. Die Erklärung selbst ist unzulässig, weil das Bewufstseyn überhaupt niemals im gesunden Zustande einen Einflufs auf die sinnliche Wahrnehmung ausübt, und weil durch eine Reihe von Thatsachen gezeigt werden kann, dafs bei den fraglichen Täuschungen das Bewufstseyn, von welcher Seite das Licht kommt, nicht den mindesten Einflufs übt.

4. In seinen Beiträgen zur Physiologie des Gesichtssinnes in den *Philos. Trans.* 1838 Bd. II., deutsch von Dr. Franz in den Ann. Ergänzungsband No. 1, widerlegt Wheatstone in Betreff jener Inversionen Brewster's Ansicht. Ihm scheint die wahre Erklärung darin zu liegen, dafs, wenn die Gegenstände nur mit Einem Auge betrachtet werden, der Urtheilskraft über das Relief ihre zuverlässigste Richtschnur fehle, nämlich die Darstellung verschiedener Bilder auf der Retina jedes Auges. Die Einbildungskraft ersetze nun den Mangel derselben, und wir sähen daher das Bild des Objects erhöht, oder vertieft, gerade wie sie es uns, durch andere hinzukommende Umstände beeinflufst, angebe. Dafs auch dieser Erklärungsversuch Wheatstone's ein ungegründeter ist, geht schon daraus hervor, dafs man auch mit Einem Auge ein ausreichend sicheres und richtiges Urtheil über das Relief der Objecte hat, und dafs bei monocularem Sehen mit *freiem* Auge ähnliche Inversionen, wie bei Betrachtung verkehrter, durch optische Vorrichtungen entworfener, physischer Bilder nicht stattfinden.

In dem Repertorium der Physik von Dove, 1844, Bd. 5, S. 377, kommt endlich Moser auf den Gegenstand zurück. Er erhebt gegründete Bedenken über die Ansichten Wheatstone's, ohne jedoch selbst eine genügende Erklärung der Erscheinung zu versuchen. Er ist der Ansicht, dafs man die Erklärung nicht aus Einem Principe ableiten könne,

diese Erscheinungen gehörten zum Theile zu denjenigen, welche man bei stereometrischen Figuren beobachte, welche manchmal ähnliche sonderbare Inversionen erlitten.

6. Sowohl Brewster, als Wheatstone, und endlich auch Moser bringen übrigens das Erhabensehen hohler Matrizen von Köpfen und Figuren mit freiem Auge in dieselbe Kategorie, wie das Umgestülptsehen mit Hülfe von umkehrenden optischen Vorrichtungen, während diese Täuschungen doch auf ganz verschiedenen Bedingungen beruhen, und nichts mit den Inversionen mit freiem Auge gemein haben. Von diesen letzteren glaube ich eine vollständige und genügende Erklärung in diesen Ann. Bd. 87, S. 306 u. d. f. in einer Abhandlung unter dem Titel: »Ueber eine optische Inversion mit freiem Auge« gegeben zu haben.

7. In allen oben bezeichneten Nachrichten, welche bisher über die fraglichen Umstülpungen gegeben worden sind, finden sich die eigentlichen Bedingungen des Versuches selbst so undeutlich bezeichnet, dafs man dieselben erst nach mancherlei Proben herausfindet, und diefs ist wohl auch die Ursache, weshalb die Erscheinung selbst nur Wenigen bekannt ist.

Die allgemeine Bedingung der Erscheinung ist: dafs das von einer Sammellinse, oder von einer wie eine Sammellinse wirkenden optischen Vorrichtung entworfene physische Bild eines Objects entweder direct mit freiem Auge oder mit einem nicht umkehrenden Oculare betrachtet werde. Sie tritt also unter sonst entsprechenden Umständen ein, wenn man einen Gegenstand mit einem umkehrenden zusammengesetzten Mikroskop oder Fernrohr oder Teleskop betrachtet; sie tritt ebenso ein, wenn man das von einer einfachen oder zusammengesetzten Lupe, oder von einem Hohlspiegel entworfene physiche Bild beschaut. Im letzteren Falle mufs die Lupe um mehr als ihre Brennweite von dem Objecte abstehen: andererseits mufs das Auge so weit von der Lupe entfernt seyn, dafs das von dieser entwor-

fene physische Bild zwischen das Auge und die Lupe zu liegen kommt.

Ich werde nun im Folgenden immer nur von einer solchen Betrachtung eines Objectes durch eine Lupe reden, da sich alles für die Lupe Gesagte sehr leicht auf andere und zusammengesetzte optische Vorrichtungen, welche ein verkehrtes Bild geben, übertragen läfst. Ich werde ferner, der Kürze wegen, einfach den Ausdruck wählen: »bei Betrachtung mit der Lupe« oder »mit der Lupe«, indem es sich dabei immer von selbst versteht, dafs die oben bezeichneten Bedingungen gemeint seyen. Ich kann mich zugleich kürzer fassen, wenn ich die Theorie der Erscheinung vorausschicke, und dann die Uebereinstimmung der Beobachtung mit derselben nachweise.

8. Die bei monocularem Sehen dem Auge und dem unbewufst thätigen Urtheile gegebenen Hülfsmittel zur Schätzung der Entfernung sind bei Betrachtung eines physischen Bildes entweder ganz aufgehoben, oder doch so modificirt, dafs die gewohnte sichere Orientirung der Vorstellung damit zugleich gröfstentheils weggenommen ist. Eines der allgemeinsten Mittel zur Schätzung der relativen Entfernung ist die Projection auf den Hintergrund. Dasjenige Object ist das nähere, welches sich auf ein Anderes projicirt. Der Stand jeder optischen Vorrichtung begränzt nothwendig das durch dieselbe sichtbare Bild; es projicirt sich auf dasselbe, und darin ist der Grund zu suchen, weshalb, entgegen der gewöhnlichen Annahme, auch das vor einer Linse oder einem Hohlspiegel entworfene physische Bild, mit Einem Auge betrachtet, doch hinter der Linse oder dem Spiegel gesehen wird. Erst vor kürzerer Zeit hat Dove (diese Ann. Bd. 85, S. 404) zuerst darauf aufmerksam gemacht, dafs nur bei binocularem Sehen das vor einem Hohlspiegel entworfene Bild wirklich vor demselben gesehen wird.

Ein zweites wesentliches Hülfsmittel ist die Parallaxe bei einer kleinen Bewegung des Kopfes und Auges. Es verschiebt sich die Projection auf den Hintergrund bei ei-

nem näheren Objecte viel rascher, als bei einem entfernteren. Auf dieses Hülfsmittel zur Beurtheilung der relativen Entfernung hat meines Wissens zuerst De la Hire aufmerksam gemacht.

Indem nun bei Betrachtung eines physischen Bildes die Projection des Lupenrandes und des Bildes, und die Verschiebung dieser Projectionen auf dem Hintergrunde mit der Projection des Lupenrandes auf das Bild selbst im Widerspruch steht, und indem aufserdem die Projectionen und ihre Verschiebungen im Bilde selbst gänzlich ungewöhnliche Verhältnisse annehmen, ist das unbewufst thätige Urtheil völlig unsicher gemacht, und irregeleitet.

9. Ein kaum minder wesentliches Hülfsmittel zur Wahrnehmung der Entfernung mit Einem Auge ist das Verhältnifs der bekannten oder vorgestellten Gröfse zur scheinbaren Gröfse der Objecte; denn die Vorstellung von der Gröfse der Objecte ist von ihrer Entfernung innerhalb bestimmter Gränzen unabhängig. Schon Biot hat darauf aufmerksam gemacht, dafs ein Mensch, der sich von uns entfernt, nicht kleiner zu werden scheint; er wird immer in derselben Gröfse vorgestellt, so lange die Entfernung nicht so grofs wird, dafs sie das uns geläufige Maafs überschreitet. Ist daher die Gröfse eines Objects einmal in die Vorstellung aufgenommen, so ist dessen Entfernung für die Vorstellung unmittelbar mit seiner scheinbaren Gröfse gegeben.

Indem nun bei Betrachtung eines physischen Bildes auch das gewöhnliche Verhältnifs, nach welchem die scheinbare Gröfse mit der Entfernung abnimmt, gänzlich geändert ist, so ist der Vorstellung auch von dieser Seite die gewohnte Unterlage entzogen.

10. Von allen Hülfsmitteln zur Wahrnehmung der Entfernung, von welchen ich ein sehr wesentliches noch ferner beibringen werde, scheint nur Eines bei Betrachtung eines physischen Bildes übrig zu bleiben; es ist dasjenige, welches durch die Schatten- und Licht-Verhältnisse gegeben ist. Ein beleuchteter Theil des Objects mufs über

den von ihm beschatteten Theil des Objects in der Richtungslinie des einfallenden Lichtes hervorragen.

Aber gerade die Schatten- und Licht-Verhältnisse, wenn nicht noch anderweitige Hülfsmittel zur Wahrnehmung der absoluten und relativen Entfernung mitwirken, erlauben im Allgemeinen eine doppelte Auffassung des Reliefs, indem sie in der Regel eben so gut mit einer etwas modificirten Umstülpung oder Inversion eines Objects harmoniren, wenn nur die Beleuchtung als von der anderen Seite kommend in diesem Falle vorgestellt wird, und dieser letzteren Vorstellung steht überall nichts im Wege.

11. Es ist hierdurch klar, weshalb die Wahrnehmung der Entfernung und des Reliefs bei Betrachtung eines physischen Bildes unsicher gemacht ist. Bei der Ansicht eines aufrechten physischen Bildes reichen die erwähnten Hülfsmittel, wie sehr sie auch abgeschwächt und gestört seyn mögen, gleichwohl fast immer noch vollständig hin, die richtige Vorstellung des Reliefs zu sichern. Nur Einmal, während einer grofsen Reihe von Versuchen, ist es mir vorgekommen, die Hohlleisten einer Thüre und die Matrize eines Kopfes bei Betrachtung eines aufrechten physischen Bildes revertirt zu sehen. Die Vorrichtung bestand in zwei gröfseren Sammellinsen, welche um mehr als die Summe ihrer Brennweiten von einander abstanden, so dafs die zweite von dem verkehrten physischen Bilde entfernter Objecte, welches die erste gab, wieder ein verkehrtes also nun aufrechtes physisches Bild entwarf, welches mit freiem Auge angesehen wurde. Ein zweiter fernsichtiger Beobachter, dem die Inversion bei verkehrten Bildern eine viel regelmäfsigere Erscheinung ist, konnte sie hier, mit Ausnahme der Inversion von ein paar Hohlleisten der Thüre, nicht wahrnehmen.

12. Die Ursache, weshalb bei Betrachtung verkehrter physischer Bilder die Inversionen eine gewissermafsen regelmäfsige, und wenn noch besondere Momente hinzutreten; sogar nothwendige Erscheinung ist, liegt darin, dafs Eins der Hülfsmittel zur Wahrnehmung der Entfernung bei mo-

cularem Sehnen von entgegengesetzter Wirkung werden, und deshalb über die übrigen, im höchsten Maafse abgeschwächten und gestörten Hülfsmittel das Uebergewicht erlangen kann.

Ein wesentliches Element zur Beurtheilung der relativen Entfernung auch bei monocularem Sehen, welches ich nirgend hervorgehoben finde, ist nämlich die *Lage* in Verbindung mit der Continuität der Theile der Objecte. Die Lage ist unmittelbar durch die Richtungslinie des Sehens bestimmt. Die Stellung des Kopfes liegt vollkommen in der Empfindung. Ist nun diese z. B. aufrecht, so sind in dem horizontalen Theile der Ausbreitung jeder Fläche die näher liegenden Punkte die unteren, die entfernter liegenden die oberen des Gesichtsfeldes. Wenn nicht besondere Projectionen oder Schatten- und Licht-Verhältnisse eine andere Vorstellung mit Nothwendig bedingen, so wird daher in der in die Horizontalprojection fallenden Ausbreitung einer Fläche ein Punkt um so näher vorgestellt, je tiefer, und um so entfernter, je höher er im Gesichtskreis zu liegen kommt; wie denn z. B. in der Landschaftsmalerei stets die untersten Punkte dem Vordergrunde, die obersten, wenn sie nicht besondere Hervorragungen darstellen, den entferntesten Theilen des sichtbaren Horizontes angehören.

In dem Lupenbilde, wenn es ein verkehrtes ist, entsprechen nun alle oberen Punkte des Sehfeldes den unteren und näheren Punkten einer sich vor uns ausbreitenden Fläche, und alle unteren Punkte des Sehfeldes entsprechen den oberen und entfernteren des freien Gesichtskreises. Man wird daher stets geneigt seyn, in dem Lupenbilde jeder mit theilweise horizontaler Erstreckung sich ausbreitenden Fläche die unteren Punkte, die den entfernteren entsprechen, für die näheren, und die oberen Punkte, die den näheren des Objects entsprechen, für die entfernteren zu halten. Mit der Vorstellung, dafs die näheren Punkte die entfernteren seyen und umgekehrt, ist jedoch die Inversion des Reliefs unmittelbar gegeben. Es ist leicht, die gleichen

Schlüsse auch auf eine andere als verticale Stellung des Gesichtskreises auszudehen.

13. Legt man in der That einen rechteckigen Bogen Papier vor sich auf den Tisch und betrachtet das verkehrte physische Bild desselben durch die Lupe, so erscheint derselbe im oberen Theile des Sehfeldes verbreitet, im unteren verengert. Jeder Unbefangene, der gefragt wird, welcher Theil der nähere sey, wird aber in der Regel sagen: der schmälere, obgleich dieser in der That der entferntere ist. Legt man auf einen Tisch drei verschiedene Objecte hintereinander und betrachtet sie mit der Lupe, so wird ebenfalls jeder Unbefangene, der gefragt wird, in welcher Ordnung er sie sieht, in der Regel die verkehrte von der wirklichen angeben. Er wird das nächste Object für das entfernteste halten.

14. Es ist diese verkehrte Vorstellung von der relativen Entfernung jedoch keine Nothwendigkeit; denn bewegt man die Lupe so, dafs man den Rand des Tisches und den Fufsboden in das Gesichtsfeld bekommt, dann scheint der Tisch die Füfse nach oben zu kehren, und seine Oberfläche erscheint nun so, als ob sie, über ihre Begränzung durch die Lupe hinaus ausgedehnt, schief über den Kopf des Beobachters hin sich fortsetzen müfste. In dieser Lage werden die näheren Punkte des Objects auch als die näheren vorgestellt. Obwohl diese letztere Vorstellung sehr ungewöhnlich ist, so ist sie doch nicht schwierig festzuhalten; und sie wird noch dadurch besonders unterstützt, dafs die näheren Gegenstände auch gröfser, die entfernteren auch kleiner erscheinen. Für die horizontale Erstreckung jeder einzelnen Fläche kann nun gleich von Vornherein die eine oder die andere dieser Vorstellungen Platz greifen, und dadurch mafsgebend werden für die Vorstellung des Reliefs.

Es liegen somit einander entgegenwirkende Elemente für die Vorstellung der Entfernung und des Reliefs bei Betrachtung verkehrter physischer Bilder vor, und es ist hiernach begreiflich, dafs jede einzelne Besonderheit, dafs jede weitere für eine der beiden Vorstellungen hinzutretende Un-

terstützung dem einen oder anderen dieser Elemente das Uebergewicht verschaffen wird; ja dafs, je nachdem die eine oder andere Fläche eines Körpers bei Betrachtung desselben durch die Lupe unter sonst ganz gleichen Umständen zuerst ins Auge fällt, auch das invertirte oder das ursprüngliche Relief in der Vorstellung entspringen, dann aber, so lange der Blick nicht abgewendet wird, beharren wird; und dafs endlich nichts im Wege steht, dafs selbst einzelne Objecte oder Theile eines Objectes invertirt hervortreten neben anderen, deren Relief als das wirkliche erscheint. Es wird endlich begreiflich, dafs gewisse plötzliche Veränderungen im Glanz oder in der relativen Lage der Theile die Vorstellung auch plötzlich umspringen machen können.

Ich werde nun eine Reihe von Thatsachen beibringen, welche die vorausgehenden Schlüsse bestätigen; mufs jedoch bemerken, dafs ich diese Thatsachen längst gesammelt hatte, ehe mir ihre Erklärung genügend möglich schien.

15. Betrachtet man nebeneinander mit der Lupe das Basrelief und die Matrize eines Kopfes oder einer menschlichen Figur, sey es in Gyps, Wachs, Schwefel u. s. w., so werden beide invertirt erscheinen. Die Matrize wird unter allen Umständen und jedesmal als Basrelief gesehen, weil sich hier zu dem Momente der Inversion, welches das verkehrte physische Bild als solches beibringt, noch jenes andere Moment gesellt, dafs ein Kopf, eine Figur überhaupt nicht anders als plastisch vorgestellt werden kann, und welches ich in diesen Ann. Bd. 87, S. 306 u. d. f. zur Erklärung der Inversion hohler Formen von Köpfen und Figuren bei Betrachtung mit *freiem* Auge näher entwickelt habe. Aus dem gleichen Grunde aber erscheint das Basrelief in der Regel nur dem Unbefangenen, und beim erstmaligen Anblick, als hohle Form; diese geht bei längerer Betrachtung unfehlbar wieder in das Basrelief über, und wird bei häufiger Wiederholung des Versuchs überhaupt nicht mehr invertirt gesehen.

16. Ganz anders bei blofsen Ornamenten, z. B. einer bronzirten Vorhangsrosette. Auch diese erscheint bei erst-

maliger Betrachtung in der Regel dem Unbefangenen invertirt. Bei öfterer Wiederholung scheint jedoch das invertirte und nicht invertirte Bild im allgemeinen gleich leicht hervorzutreten; es geht aber niemals das eine in das andere über, wenn man den Blick nicht abwendet.

17. Das invertirte Object wird immer so vorgestellt, als ob das Licht von der nämlichen Seite käme, von der es wirklich kommt; das nicht invertirte Object erscheint so beleuchtet, als ob das Licht von der anderen Seite komme. In den meisten Fällen finden sich einzelne Licht- und Schatten-Partien, welche mit einer *reinen* Inversion des Objects nicht verträglich sind, und diese führen dann bestimmte eigenthümliche Veränderungen in der Gestalt des vorgestellten Objects herbei. So erscheint z. B. die Inversion einer einfachen prismatischen Rinne nicht rein als prismatischer Stab. Es sey Fig. 15, Taf. III *abcdef* die Rinne oder Hohlleiste, *lg* die Richtung des einfallenden Lichtes; so sind *ed* und *gd* beschattet, alle anderen Theile, namentlich auch *eh* sind beleuchtet. Die reine Inversion derselben wie Fig. 6, Taf. III würde den widersinnigen Schatten *dg* enthalten, und auf *eh* würde der nothwendige Schatten fehlen; man sieht daher die prismatische Rinne nicht als prismatischen Stab, sondern in der Form *abcgief* Fig. 7 Taf. III, einseitig als Rundstab und beträchtlich verschmälert. Ebenso geht ein prismatischer Stab *abcdef* Fig. 8 Taf. III nicht in eine prismatische Rinne *abcdef* Fig. 9, Taf. III über, in welcher der Schatten *hb* widersinnig wäre und der nothwendige Schatten *eg* fehlen würde; sondern er erscheint als einseitig ausgerundete und beträchtlich erweiterte Rinne *ahicdef* Fig. 10, Taf. III.

Es ist leicht einzusehen, dafs in ähnlicher Weise im Allgemeinen bei diesen Inversionen Erhabenheiten als *verbreiterte* Vertiefungen, Vertiefungen als *verschmälerte* Erhabenheiten gesehen werden müssen, um so mehr verbreitert oder verschmälert, je höher und tiefer sie sind und je schiefer die Beleuchtung ist, denn das oben entwickelte Schema läfst

sich auf die Schatten- und Licht-Verhältnisse sehr vieler Formen unmittelbar übertragen.

Aber eben diese oft sehr gezwungenen und ungewöhnlichen Differenzen zwischen der gesehenen Form und der reinen Inversion liefern zugleich den Nachweis, dafs alle anderen Elemente zur Wahrnehmung der Entfernung und des Reliefs, mit alleiniger Ausnahme der Schatten- und Licht-Verhältnisse, entweder ganz fehlen, oder doch in ihrer Bedeutung so sehr abgeschwächt sind, dafs die letzteren ganz allein die Vorstellung von der Form der Objecte in einer Reihe von Fällen bedingen. Vielleicht der auffallendste in dieser Beziehung ist der folgende. Eine hohle Matrize in Gyps von einem Kopfe in directem Sonnenlichte, so dafs ein sehr scharfer Schatten quer auf das Gesicht fällt, mit der Lupe betrachtet, erscheint gleichwohl als Basrelief; aber in dem Gesichte erscheint an der Stelle, wo die Gränze des Schattens hinfällt, eine scharfe Kante, von welcher ab der beschattete Theil des Gesichts sich plötzlich abwärts senkt.

18. Es giebt Formen, welche nur theilweise invertirt werden, weil die vollständige Inversion mit den Schattenverhältnissen unvereinbar ist. Ein runder Bilderrahmen mit Hohlrinnen an der Wand wird mit Rundleisten, und wie in einer nach der Schattenseite verbreiterten Grube in der Wand gelegen, erscheinen. Der Schatten eines viereckigen Bilderrahmens auf ebener Wand läfst hingegen die Vorstellung, dafs er in einer Grube liege, nicht zu. Der Rahmen erscheint auf der Wand mit seinem natürlichen Schatten; gleichwohl wird der Rahmen selbst mit einer dem Schatten, welchen er auf die Wand wirft, widersprechenden Beleuchtung invertirt erscheinen können, so dafs die Leisten als Rinne und die Rinne als Leisten gesehen werden.

19. Es giebt Fälle, in welchen ein Object bei Betrachtung mit der Lupe mit seinem Schatten in der Vorstellung verwechselt wird. Man halte z. B. bei einseitiger Beleuchtung durch eine Lampe, mittelst eines leisen Druckes mit dem Finger einen Draht, oder eine Stecknadel, auf einem

weifsen Bogen Papier als Unterlage schief aufgestellt. Man wird in der Regel den Schatten für den Draht, und den Draht für den Schatten halten. Fast ebenso leicht wird jedoch auch die richtige Vorstellung Platz greifen.

20. Tritt irgend ein neues Element zur Schätzung der Entfernung hinzu, so findet nicht selten ein plötzliches Umspringen der Vorstellung statt.

Es sey *abc* Fig. 11 Taf. III. ein auf einem weifsen Bogen Papier mit den Enden *a* und *c* schief aufgestützter, bei *b* mit den Fingern festgehaltener, doppelt gebogener Draht; $a\beta c$ bei einseitiger Lampenbeleuchtung sein Schatten. Dreht man nun während der Betrachtung mit der Lupe den Draht um den Stützpunkt *a* allmählich in die Lage $ab'c'$, so tritt die Projectionsverschiebung eines Drahtarms auf den Schatten, oder des Schattens auf einen Drahtarm während dieser Bewegung in Widerspruch mit der Vorstellung, und diese schlägt regelmäfsig in ihr Gegentheil um, d. h. das Object erscheint plötzlich als Schatten, wenn es vorher als Object gesehen wurde, und es erscheint als Object, wenn es vorher als Schatten gesehen wurde.

Das Auge ist immer geneigt, hell erleuchtete Punkte als näher erscheinen zu lassen. Fällt der Glanz eines vertieft gravirten Buchstabens auf einem Siegel auf die Kante der Gravirung, so wird diese mit der Lupe erhaben gesehen. Dreht man allmählich das Siegel, bis der Glanz auf die ebene Fläche fällt, und die Kante der Gravirung ohne Glanz erscheint, so springt die Vorstellung in der Regel in diesem Momente um, und die Gravirung erscheint vertieft.

Immer aber, wenn die Vorstellung umspringen soll, mufs das hinzutretende neue Element zur Schätzung der relativen Entfernung in dem vorgestellten Gegenstande selbst eine Veränderung hervorbringen. Sieht man ein Ornament durch die Lupe umgestülpt, und hält nun, ohne den Blick abzuwenden, einen Stab, einen Finger oder sonst ertwas hinein, so fällt der Schatten dieses auf das Object gehaltenen Körpers in Bezug auf die vorgestellte Beleuchtung des Objects verkehrt. Diefs hindert aber nicht die Vorstellung

die man einmal hat; sie geht nicht in die dem Object entsprechende dadurch über, wie Brewster irrthümlich angiebt. Es trifft sich wohl einmal, dafs im Momente der Berührung mit einem fremden Körper die Inversion umschlägt, es rührt diefs aber daher, dafs man während dieser Bewegung seine Aufmerksamkeit auf den hinbewegten Körper richtet und den Gegenstand einen Moment aus dem Auge verliert. Es ist dann gerade so, als ob man den Gegenstand von Neuem mit der Lupe betrachtete, und es ist schon hervorgehoben worden, dafs von Anfang beide Vorstellungen im Allgemeinen gleich möglich sind.

21. Ich habe oben die Gründe entwickelt, weshalb mit der Lupe die Inversion fast niemals eine reine ist, sondern immer eine gewisse Verzerrung in der Gestalt des Objects zur nothwendigen Folge hat. Es stört diefs bei der Betrachtung der Lupenbilder deshalb nicht, weil das vorgestellte Relief lediglich von den Schatten- und Licht-Verhältnissen abhängt und alle anderen Hülfsmittel fehlen.

Ganz anders bei der Bd. 87 dieser Ann. von mir erläuterten Inversion hohler Formen von Köpfen und Figuren mit freiem Auge. Dem freien Auge sind alle anderen Hülfsmittel zur Wahrnehmung der relativen Entfernung und des Relief nicht genommen oder gestört. Die mit freiem Auge gesehene Inversion congruirt nothwendig mit dem umgestülpten Object, wie das Basrelief mit der Matrize, aus der es abgegossen ist. Diese Congruenz ist aber nur möglich mit der Vorstellung einer a. a. O. näher geschilderten Beleuchtung von Innen heraus.

Es ist hierdurch zugleich klar, weshalb mit freiem Auge niemals eine Inversion mit scheinbar verkehrter Beleuchtung von Aufsen, und weshalb mit der Lupe niemals eine Inversion mit jener magischen Beleuchtung von Innen zu Stande kommt.

22. Es ist unzweifelhaft, dafs opake Objecte mit dem umkehrenden zusammengesetzten Mikroskope sehr häufig umgestülpt gesehen werden. Auch mit einem grofsen Fraun-

hofer'schen astronomischen Fernrohre erschien mir einmal die Oberfläche des Mondes invertirt.

Vielleicht ist in dieser Beziehung eine Revision mancher mikroskopischen Abbildungen und Beschreibungen opaker Objecte erforderlich. Man kann zwar erkennen, dafs die Inversion stattfindet, wenn die Schatten in Bezug auf das wirklich einfallende Licht nicht verkehrt liegen. Gleichwohl wäre es nützlich, den Mikroskopen zur Controle ein Ocular beizugeben, welches ein aufrechtes Bild liefert.

23. Ich füge noch ein sehr auffallendes Beispiel von dem Umspringen der Vorstellung, selbst bei Betrachtung von Zeichnungen, bei. Fig. 13, Taf. III ist mit Fig. 12, Taf. III daselbst identisch, aber so gezeichnet, wie Fig. 12 Taf. III erscheint, wenn man das Blatt in seiner Ebene um 180° dreht. Ist Fig. 12 Taf. III oben, so stellt es eine Treppe vor. Dreht man das Blatt in seiner Ebene um 180°, während man den Blick fest auf Fig. 12 Taf. III gerichtet hält, so kommt Fig. 12, Taf. III in die Lage von Fig. 13 Taf. III und erscheint als eine von unten stufenweise ausgebrochene Mauer.

Da man jedoch immer geneigt ist, die unteren Theile einer perspectivisch gezeichneten horizontalen Linie für näher, die oberen für entfernter zu halten, und diefs Verhältnifs umgekehrt ist, wenn Fig. 13 Taf. III als von unten ausgebrochene Mauer erscheint, so sieht man Fig. 13, Taf. III leichter ebenfalls als Treppe, aber in ihrer Beleuchtung von Fig. 12, Taf. III verschieden.

Hat man nun diese letztere Vorstellung von Fig. 12 u. 13, d. h., erscheint jede der beiden Figuren als eine aufrechte Treppe und man dreht das Blatt rasch um 180°, so hat man nun wieder dasselbe Bild vor sich, die nämlichen zwei aufrechten Treppen, obwohl beide umgekehrt wurden. In ähnlicher Weise gelingt der Versuch, wenn man die Zeichnung in einer um 90° gedrehten Stellung betrachtet und dann rasch um 180° dreht.

Manheim den 30. August 1858.

## IX. *Notiz über die circulare Polarisation des Lichtes; von Adam Arndtsen aus Christiania.*

(Auszug.)

---

Während meines Aufenthaltes in Paris in dem letzten Sommer hatte ich Gelegenheit einige Versuche über die Drehung der Polarisationsebene in verschiedenen Körpern bei Hrn. Verdet, Prof. an der »*école normale supérieure*« anzustellen, deren Resultate ich hier kurz mittheile.

*Methode.* Was nun zunächst die Untersuchungsmethode betrifft, so habe ich die folgende von Fizeau und Foucault (*Comptes rendus tome XXI. p.* 1155) zuerst angegebene in Anwendung gebracht: mit Hülfe eines Heliostats läfst man ein Bündel von Sonnenstrahlen durch einen verticalen Spalt auf zwei Nicol'sche Prismen fallen, deren Axen in derselben geraden Linie liegen. Das eine Prisma kann um diese Linie gedreht werden, und mit Hülfe eines getheilten Kreises kann man den Winkel messen, den die Vibrationsebenen der beiden Prismen mit einander bilden. Vor dem drehbaren Nicol'schen Prisma stellt man ein gutes Glasprisma so auf, dafs man durch dasselbe ein Sonnenspectrum mit den Fraunhofer'schen Linien deutlich sieht: bringt man dann einen circularpolarisirenden Körper, z. B. eine Quarzplatte, zwischen die beiden Nicol'schen Prismen, so wird man im Allgemeinen einen oder mehrere schwarze verticale Streifen in dem Spectrum wahrnehmen können, die sich von dem einen Ende des Spectrums zum anderen bewegen, wenn man das Ocular-Nicol um seine Axe dreht. Wenn man nun ferner so lange dreht, bis die Mitte dieses Streifens mit einer von den Fraunhofer'schen Linien zusammenfällt, so kann man direct auf dem getheilten Kreis den Rotationswinkel dieser Linie ablesen (wenn von vorne her der Apparat gehörig regulirt ist).

Um den Grad der Genauigkeit zu zeigen, welchen man mit dieser Methode erreichen kann, habe ich für drei verschiedene Versuchsreihen den wahrscheinlichen Fehler berechnet für das Mittel der gemessenen Rotationswinkel (für die Linien *C*, *D*, *E*, *b*, *F* und *e*) und dadurch die folgenden Werthe gefunden:

| No. | *C* | *D* | *E* | *b* | *F* | *e* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0°,04202<br>±0,0094 | 0°,01689<br>±0,00378 | 0°,03903<br>±0,00873 | 0°,0257<br>±0,00575 | 0°,03967<br>±0,00887 | 0°,0447<br>±0,00999 |
| 2 | 0,07117<br>±0,0107 | 0,0424<br>±0,00949 | 0,06951<br>±0,01554 | 0,0711<br>±0,0159 | — | — |
| 3 | 0,0374<br>±0,0108 | 0,0196<br>±0,0062 | 0,0361<br>±0,00807 | 0,00885<br>±0,00198 | 0,03402<br>±0,00761 | 0,0732<br>±0,0133 |

Die Zahl der einzelnen Beobachtungen variirte zwischen 5 und 15 (in der Regel 10).

*Zucker.* Einige Versuche, die ich vor einigen Jahren in Christiania anstellte, schienen zu dem Resultate zu führen, dafs die moleculare Rotationskraft des Rohrzuckers von der zugesetzten Wassermenge abhängig wäre. In einem Aufsatz in *Comptes rendus* (1852, *vol.* 35, *p.* 233) sagt auch Biot, dafs er gefunden habe, dafs die Rotationskraft des Zuckers sich ein klein wenig mit der Concentration ändere; und zwar meint er, dafs diese Kraft mit gröfseren Wassermengen zunimmt, während die meinigen Versuche gerade den umgekehrten Gang andeuteten. Es schien mir deshalb nothwendig die Untersuchungen in dieser Beziehung mit der gröfsten Feinheit zu wiederholen, und ich bereitete drei verschiedene Lösungen aus dem reinsten Candiszucker, deren Zuckermengen respective gleich 0,3, 0,4 und 0,6 waren, und für deren moleculare Rotationskraft die folgenden Werthe gefunden wurden (wenn man 100$^{mm}$ als Einheit der Länge annimmt):

| No. | [ϱ] | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *C* | *D* | *E* | *b* | *F* | *e* |
| 1 | +53°,30 | +66°,86 | +85°,37 | +88 ,58 | +101°,53 | +126°,14 |
| 2 | 53 ,62 | 67 ,33 | 85 ,56 | 88 ,94 | — | — |
| 3 | 53 ,32 | 67 ,02 | 85 ,29 | 88 ,23 | 101 ,23 | 126 ,51 |
| Mittel | 53°,41 | 67°,07 | 85°,406 | 88°,563 | 101°,38 | 126°,325 |

Man sieht hier, dafs für alle Farben eine so nahe Uebereinstimmung sich herausstellt, dafs man nicht bezweifeln kann, dafs *die moleculare Rotationskraft des Zuckers völlig constant sey*. Der Grund, warum meine ersten Untersuchungen ein anderes Resultat gaben, liegt wahrscheinlich in der Weise, nach der ich die Zuckermenge zu bestimmen suchte, nämlich durch Eindampfen der untersuchten Lösungen zur Trockenheit: denn es ist sehr wohl möglich, dafs durch diesen Procefs ein Theil des Zuckers in Caramel verwandelt worden ist, und das um so mehr, je concentrirter die Lösung war.

*Weinsteinsäure.* Es ist bekannt, dafs die durch active Körper hervorgebrachte Rotation im Allgemeinen mit der Brechbarkeit der Strahlen zunimmt, und nur die Weinsteinsäure scheint von dieser allgemeinen Regel eine sonderbare Ausnahme zu machen, indem Biot bekanntlich fand, dafs die Rotation für die grünen Strahlen gröfser sey als für irgend eine andere Farbe, und aufserdem: dafs die Rotationskraft sehr bedeutend mit der zugesetzten Wassermenge variire. Wiewohl nun Biot sehr zahlreiche und umfassende Versuchsreihen über diese Materie angestellt und publicirt hat, so ist doch zu bemerken, dafs alle diese Versuche über die Veränderlichkeit der Rotationskraft sich nur auf eine einzige Farbe (der rothen zwischen *B* und *C*) beziehen, und ferner, dafs die Versuche über die eigenthümliche Dispersionsart der Polarisationsebenen nicht auf die festen Linien des Spectrums sich beziehen, sondern auf die wenig präcisen Ausdrücke, Roth, Gelb u. s. w.

Aus diesem Grunde schien es [illegible] die Unter-

suchungen in gröfseren Umfang und mit gröfserer Präcision fortzusetzen, und ich habe dabei mit möglichster Genauigkeit die optischen Eigenschaften der Weinsäure in zahlreichen wässerigen und alkoholischen Lösungen derselben studirt, wodurch sich die folgenden Resultate ergeben haben.

1. Dafs die Rotation im Allgemeinen für eine bestimmte Farbe des Spectrums ein Maximum hat:

2. Dafs dieses Maximum mit der zugesetzten Wassermenge seinen Platz ändert und zwar so, dafs dasselbe sich mehr und mehr dem violetten Ende des Spectrums nähert, je gröfser die Wassermenge wird.

3. Dafs die Rotationskraft für die stärker brechbaren Strahlen negativ wird, für die schwächer brechbaren positiv, wenn die Wassermenge klein genug wird.

4. Dafs die Rotationskräfte (für die verschiedenen Farben) mit der Concentration in der Weise variiren, dafs dieselben als verschiedene lineare Functionen von der Wassermenge ausgedrückt werden können; in dieser Beziehung wurde nämlich gefunden (wenn $[\varrho]$ die moleculare Rotationskraft und $e$ die Wassermenge bedeutet).

$$
\begin{array}{llrl}
\text{für } C & [\varrho] = & +2^{\circ},748 & +\ 9^{\circ},446 \cdot e \\
\text{» } D & [\varrho] = & 1\ ,950 & +\ 13\ ,030 \cdot e \\
\text{» } E & [\varrho] = & 0\ ,153 & +\ 17\ ,514 \cdot e \\
\text{» } b & [\varrho] = & -0\ ,832 & +\ 10\ ,147 \cdot e \\
\text{» } F & [\varrho] = & -3\ ,598 & +\ 23\ ,977 \cdot e \\
\text{» } e & [\varrho] = & -9\ ,657 & +\ 31\ ,437 \cdot e
\end{array}
$$

*Kampher*. Zuletzt habe ich auch, durch eine Notiz von Biot in d. *Comptes rendus* (*vol.* 35, *p.* 233) dazu veranlafst, eine ähnliche Versuchsreihe über den natürlichen Kampher in alkoholischen Lösungen vorgenommen, wodurch Folgendes gefunden wurde.

1. Dafs die Rotationskraft des Kamphers mit der Brechbarkeit der Lichtstrahlen in einem weit rascherem Verhältnifs zunimmt als die der anderen bekannten activen Körper; in der That wurde nämlich das Verhältnifs zwischen den Rotationswinkeln der Linien $C$ und $e$ gefunden, wie

1 : 4,012,

während dasselbe Verhältniſs für Zucker sich wie

1 : 2,365

verhält; und man weiſs, daſs die meisten anderen activen Körper in dieser Beziehung dem Zucker sehr nahe stehen.

2. Daſs die Rotationskraft für alle Farben mit der Concentration regelmäſsig abnimmt und zwar so, daſs sie auch hier durch lineare Gleichungen ausgedrückt werden können: es ergab sich nämlich:

$$\begin{array}{lll} \text{für } C\ [\rho] & = & 38^\circ{,}549 - 8^\circ{,}517 \cdot e \\ \text{» } D & = & 51{,}945 - 9{,}643 \cdot e \\ \text{» } E & = & 74{,}331 - 13{,}427 \cdot e \\ \text{» } b & = & 79{,}348 - 14{,}505 \cdot e \\ \text{» } F & = & 99{,}601 - 19{,}123 \cdot e \\ \text{» } e & = & 147{,}696 - 23{,}457 \cdot e \end{array}$$

(*e* bedeutet hier die Menge des Alkohols in der Einheit des Gewichts).

Es muſs noch bemerkt werden, daſs die angegebenen Resultate, was die Weinsäure betrifft, für die mittlere Temperatur = + 24°,01 C. gelten, und was den Kampher betrifft für + 22°,57 C.

---

Schlieſslich werde ich noch einige Worte hinzufügen über eine Erklärungsweise, welche man vielleicht in Bezug auf die für die Weinsteinsäure so eigenthümliche Dispersion der Polarisationsebenen annehmen könnte. Die oben angeführten Versuche über den Kampher zeigen, daſs verschiedene Körper, die denselben allgemeinen Dispersionsgesetzen folgen, doch unter einander sehr verschieden seyn können in Bezug auf das Verhältniſs, worin die Rotation mit der Brechbarkeit der Strahlen zunimmt. Wenn man sich nun zwei active Körper denkt, den einen linksdrehend, den anderen rechtsdrehend, und deren Rotationen in verschiedenem Verhältnisse mit der Brechbarkeit des Lichtes veränderlich sind, so ist klar, daſs man durch Mischung solcher Körper mit Leichtigkeit Combinationen hervorbringen könnte, die ganz ähnliche Phänomene zeigen müssen

als die Weinsäure, was schon von Biot durch directe Versuche bewiesen worden ist. Man könnte sich also die Weinsäure denken als eine Mischung von zwei, nur durch die moleculare Constitution verschiedenen Körpern, von denen die Rotationskraft des einen negativ wäre, die des anderen positiv, und deren Rotationen mit verschiedenen Geschwindigkeiten mit den Wellenlängen zu- oder abnähmen. Pasteur hat bekanntlich eine Modification der Weinsteinsäure entdeckt, die linksdrehend ist; es ist mir aber unbekannt, ob auch Versuche über die Dispersionsart dieser Modification vorgenommen worden seyen. Wahrscheinlich würden solche Versuche zu interessanten Resultaten führen.

Im September 1858.

## X. *Ueber die Zusammensetzung des Analcims; von C. Rammelsberg.*

Der *Analcim* ist zuerst von Vauquelin chemisch untersucht worden. H. Rose verdanken wir aber zwei genaue Analysen, aus denen sich ergiebt, dafs der Sauerstoff des Natrons, der Thonerde, der Kieselsäure und des Wassers das Verhältnifs von 1 : 3 : 8 : 2 bilden, so dafs der Analcim als eine Verbindung von 1 At. Natronbisilicat, 3 At. Thonerdebisilicat und 6 At. Wasser betrachtet werden mufs. Alle späteren Versuche haben diese Zusammensetzung bestätigt.

Die Abänderungen, welche auf diese Art geprüft wurden, sind folgende.

Der Analcim und der sogenannte Sarcolith aus dem Fassathal von H. Rose; der Analcim vom Giants Causeway von Thomson; vom Blagodat im Ural von Henry; aus dem Zirkonsyenit von Lövöen bei Brevig von Awdejew;

von Niederkirchen in Rheinbayern von Riegel, und von Kewenaw Point am Lake Superior von Jackson.

Die früheren dieser Analysen gaben neben dem Natron kein Kali an, vielleicht aus Mangel genauer Prüfung. Nur Henry fand in dem uralischen Analcim 0,55 Proc. Kali, Awdejew aber, der die norwegische Abänderung gerade in dieser Beziehung prüfte, fand nur eine Spur Kali.

Um so mehr mufs es befremden, dafs Sartorius von Waltershausen in dem bis dahin noch nicht untersuchten schönen Analcim der Cyclopen Inseln bei Catanea fast $4\frac{1}{2}$ Proc. Kali gefunden zu haben angiebt. Ueberdiefs giebt seine Analyse statt des Sauerstoffverhältnisses 1:3:8:2 das von 0,9 : 3,2 : 8 : 2,2, also einen Mangel an Alkali.

Verdient irgend eine Abänderung des Analcim eine chemische Untersuchung, so ist es diese letztere. Ich habe eine Wiederholung deshalb für nicht überflüssig gehalten, dabei insbesondere aber die Bestimmung des Kalis berücksichtigt. Sie betraf 1. den Analcim aus dem grauen doleritischen Gestein und 2. den Analcim aus der sogenannten Creta, einem gelbgrauen Thon, wahrscheinlich einem Zersetzungsproduct jenes selbst schon sehr verwitterten Dolerites.

Das spec. G. ist = 2,236 nach Sartor. v. Waltersh.
= 2,288 nach meinen Beob.

Folgendes sind die Resultate meiner Analysen, verglichen mit denen von S. v. W.

| | 1. | 2. | Mittel | S. v. W. |
|---|---|---|---|---|
| Kieselsäure | 55,22 | — | 55,22 | 53,72 |
| Thonerde | 23,14 | 23,61 | 23,38 | 24,03 |
| Kalkerde | 0,25 | 0,21 | 0,23 | 1,23 |
| Talkerde | — | 0,12 | 0,12 | 0,05 |
| Natron | 12,19 | — | 12,19 | 7,92 |
| Kali | 1,52 | — | 1,52 | 4,46 |
| Wasser | — | 8,11 | 8,11 | 8,50 |
| | 100. | 100. | 100,77. | 99,91. |

Mithin ist der Kaligehalt nach meinen Versuchen um *vieles geringer.*

Zugleich habe ich den halbdurchsichtigen Analcim von *Wessela bei Aussig* untersucht, dessen spec. G. = 2,262 ist. Zwei Analysen gaben:

| | 1. | 2. | Mittel |
|---|---|---|---|
| Kieselsäure | 56,22 | 56,42 | 56,32 |
| Thonerde | 22,22 | 22,82 | 22,52 |
| Kalkerde | Spur | Spur | Spur |
| Natron | 12,10 | 12,05 | 12,08 |
| Kali | 1,45 | — | 1,45 |
| Wasser | 8,33 | 8,38 | 8,36 |
| | 100,59 | | 100,73 |

Auch hier sind nur etwa $1\frac{1}{2}$ Proc. Kali vorhanden.

Obwohl es sicher seyn dürfte, dafs jeder Analcim etwas Kali enthält, so glaube ich doch, dafs die Angaben von Sart. v. Waltershausen auf einem Irrthum beruhen.

Wenn man jetzt, nachdem Marignac die Isomorphie der Fluorkiesel-Doppelsalze mit den Fluorzinn-Doppelsalzen nachgewiesen, nicht mehr umhin kann, in der Kieselsäure nur 2 At. Sauerstoff anzunehmen, so verwandelt sich die bisherige Analcimformel

$$(\dot{N}a^3 \ddot{S}i^2 + 3 \dddot{A}l \ddot{S}i^2) + 6 \text{ aq.}$$

in die viel einfachere

$$(\dot{N}a \ddot{S}i + \dddot{A}l \ddot{S}i^3) + 2 \text{ aq.}$$

## XI. *Die krystallisirte Kieselsäure ist dimorph.*
### Vestan (ein- und eingliedrig krystallisirte Kieselsäure) charakteristisch für die Melaphyre;

*vom Bergrath Dr. Jenzsch.*

(Aus dem lithologischen Laboratorium im Herzoglichen Schlosse zu Siebleben bei Gotha.)

---

Das seither als Fettquarz angesprochene Mineral, welches von einigen Autoren mit dem Olivenquarze [1]) (Freiesleben) verwechselt wird, ist als ein charakteristischer, wenn auch nur accessorischer aber ursprünglicher Gemengtheil des Melaphyr anzusehen.

Wenn man Zeit und Mühe nicht scheut, so wird es wahrscheinlich in jedem Melaphyre (Brongniart) gefunden werden.

Ich fand dasselbe nicht nur

in *sämmtlichen* Melaphyren und Melaphyrmandelsteinen der näheren und weiteren Umgebung von Zwickau im Königreiche Sachsen und zwar besonders ausgezeichnet im Nieder Cainsdorfer Melaphyrbruche und in der Gegend zwischen Zschoken und Wildenfels, sondern auch in den Melaphyren des Thüringer Waldes und zwar

oberhalb Kabarz im Melaphyrbruche bei der »Leuchtenburg« an der Strafse nach dem Inselsberge;

am und in der Nähe des Dreh- (Tröh) Berges;

am Kammerberg bei Ilmenau;

von einem Melaphyr-Gange am Eselssprunge bei Bad Liebenstein.

1) Hr. Freiesleben hält das betreffende Mineral im Melaphyre der Zwickauer Gegend für Olivin, mit dem Namen Oliven-Quarz bezeichnet er aber die im Sanidin-Quarzporphyre (Pechstein z. Th.) porphyrartig inneliegenden Quarz-Dihexaëder. Vergl. meine Abhandlung *über Sanidin*quarzporphyr in von Leonhard N. Jahrb. 1858, Heft 6.

Dem sogenannten Fettquarz begegnet man ferner
im Melaphyre vom Ganzig bei Oschatz.

Aufserdem kommt dieses Mineral nach den im Königl. Mineralien-Kabinet zu Berlin befindlichen Belegstücken im Harze vor, und zwar in den Melaphyren

aus dem Steinbruche an der Wiegersdorfer Flur bei Ilfeld;

des Nitzberges bei Ilfeld; und

im sog. Melaphyr-Porphyr vom Gänseschnabel bei Ilfeld, sämmtlich von Hrn. Prof. G. Rose kürzlich selbst gesammelt.

Ferner findet sich dasselbe

bei Darmstadt (in einem von Hrn. Dr. Gumprecht 1840 gesammelten sehr verwitterten Melaphyre),

ebenso wie in dem Schlesischen Melaphyre

unterhalb des Emmerichsbergs bei Flachenseiffen nördlich von Hirschberg.

Dieser sogenannte Fettquarz ist aus den nachstehend entwickelten Gründen ein selbständiges Mineral, für welches ich den Namen *Vestan* vorschlage. Einen mythologischen Namen wählte ich für dieses mit dem Quarze leicht zu verwechselndes Mineral, weil Hr. Breithaupt bereits schon für zwei früher als Quarz betrachtete Mineralien (Castor und Pollux) sich der mythologischen Nomenclatur bedient hat.

Obgleich, wie man aus der grofsen Anzahl der Fundorte sieht, der Vestan ein sehr häufig vorkommendes Mineral ist, so sind doch deutliche Krystalle ziemlich selten. Die Vestan-Krystalle sind stets mit der sogenannten dichten Melaphyrgrundmasse fest verwachsen, namentlich wenn die Gemengtheile derselben unter dem Mikroskope noch unverändert (frisch) erscheinen.

Lose Krystalle trifft man daher auch nur dann, wenn eine ziemlich vorgeschrittene Verwitterung des Gesteins die Blofslegung derselben ermöglicht hat, wodurch sich erklärt, dafs die wenigen deutlicheren mir bekannten freigelegten Krystalle nicht mehr frisch sind.

Auch die von Hrn. Geinitz [1]) beschriebenen Pseudomorphosen eines triklinoëdrischen Feldspaths dürften vielleicht als Vestan-Krystalle anzusehen seyn.

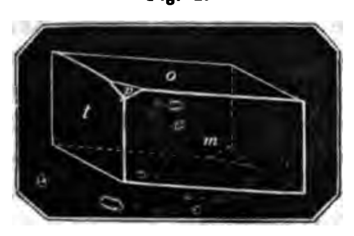
Dafs es Pseudomorphosen wären, hatte um so gröfsere Wahrscheinlichkeit, da bekanntlich, wie schon Hr. G. Bischof nachweist, sämmtliche in den Melaphyren und Melaphyr-Mandelsteinen angetroffenen Quarze und Chalcedone secundärer Bildung sind. Die im königlichen Mineralien-Kabinet zu Dresden befindlichen, nicht mehr frischen und zum Theil mit einem blafsröthlichbraunen Ueberzuge bedeckten Exemplare fand Hr. Prof. Geinitz im Melaphyre zwischen Vielau und Wildenfels. Genauere Messungen lassen sich an diesen Krystallen nicht anstellen, denn sie besitzen sämmtlich eine rauhe Oberfläche, sind aufserdem aber auch noch aufgewachsen.

Es wäre sonach nicht möglich gewesen, nur auf Grund dieser Krystalle die Aechtheit derselben festzustellen.

Aus den von mir im Nieder Cainsdorfer Melaphyrbruche gesammelten gröfseren Vestan-Ausscheidungen, welche ich dort bis zu 150$^{mm}$ im Durchmesser fand, gelang es mir zunächst *Spaltungsgestalten* darzustellen, an welchen die Winkel annäherungsweise gemessen werden konnten

Nach vier Richtungen ist der blättrige Bruch deutlich bis ziemlich deutlich.

Fig. 1.




In beistehender Figur (Fig. 1) ist eine Spaltungsgestalt gezeichnet. Am deutlichsten ist der Vestan spaltbar nach *t*, noch recht deutlich nach *o*, welches besonders charakteri-

1) Geognostische Darstellung der Steinkohlenformation in Sachsen, Leipzig 1856, S 27.

sirt wird durch blättriges Gefüge und durch eine fast stets beobachtbare Streifung parallel der Combinationskante mit *p*; nach *m* geht der vierte immer noch ziemlich deutliche Blätterbruch.

Das Messen mit dem Reflexionsgoniometer hat wegen der Ungleichheit in der physikalischen Beschaffenheit der Spaltungsflächen seine grofse Schwierigkeit, und mufste ich mich leider vorläufig mit approximativen Messungen begnügen, nach welchen sich ergiebt:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t:m$ | ungefähr | $111^\circ$ | und | $m:t_1$ | ungefähr | $69^\circ$ |
| $o:m$ | » | $91^\circ$ | » | $m:o_1$ | » | $80^\circ$ |
| $o:t$ | » | $84\frac{1}{2}^\circ$ | » | $t:o_1$ | » | $95\frac{1}{2}^\circ$ |
| $o:p$ | » | $133^\circ$ | | | | |

Hoffentlich wird es später gelingen, mehr und zum Messen geeigneteres Material zu erlangen.

Der Vestan ist ein- und eingliedrig (triklinoëdrisch. gedreht-tetarto-rhombisch).

Fig. 2.

Will man eine schematische Figur (Fig. 2) aller bis jetzt am Vestan beobachteten Krystallformen entwerfen, so könnte man *t* und *m* ansehen als die Flächen des ersten und zweiten *Hemiprisma*, *o* als ein weniger geneigtes *Doma zur Ebene der Brachydiagonale* und *p* als ein steileres *Doma zur Ebene der Makrodiagonale.*

An den nachfolgend beschriebenen, von mir gefundenen Krystallen wurden noch aufser diesen vier Bruchflächen, folgende Krystallflächen beobachtet:

*n* das makrodiagonale Flächenpaar,
*r* das brachydiagonale Flächenpaar,
*d* ein die Combinationskante von *t*:*n* abstumpfendes Hemiprisma.

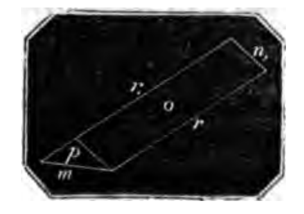
Fig. 3.




Einen gröfseren in (Fig. 3) ungefähr in natürlicher Gröfse abgebildeten, durch Verwitterung des umgebenden Gesteins frei gelegten Krystall fand ich in der Gegend zwischen Zschoken und Wildenfels.

Es ist *m* und $m_{,}$ das zweite Hemiprisma,
*o* das Hemidoma zur Ebene der Brachydiagonale,
*t* die vordere Fläche des ersten Hemiprisma,
$d_{,}$ die hintere Fläche eines anderen Hemiprisma, welches nach einer ganz ungefähren Messung mittelst des Anlegoniometers mit der Fläche $m_{,}$ einen Winkel von etwa 126° bildet,
*r* die vordere Fläche des brachydiagonalen Flächenpaares, welches nach einer ganz ungefähren Messung mittelst des Anlegoniometers mit *m* einen Winkel von etwa 132° einschliefst.

Fig. 4.



Ein kleinerer Krystall, ebenfalls aus der Umgegend von Zwickau ist in Fig. 4, dreimal vergröfsert im Grundrisse gezeichnet. An demselben beobachtet man:

$r$ und $r_{\prime}$ das makrodiagonale Flächenpaar,
$o$ das Hemidoma zur Ebene der Brachydiagonale,
$m$ die vordere Fläche des zweiten Hemiprisma,
$n_{,}$ die hintere Fläche des makrodiagonalen Flächenpaares,
$p$ das Hemidoma zur Ebene der Makrodiagonale.

Auf einem von mir am südwestlichen Fufse des Dreh-(Tröh) Berges geschlagenen Handstücke eines schon ziemlich verwitterten, an Vestan verhältnifsmäfsig reichen Melaphyrs ist ein ungefähr 1,5$^{mm}$ grofser Vestan-Krystall mit $t_{,}$ aufgewachsen und zeigt die Flächen:

$t$ die vordere Fläche des ersten Hemiprisma,
$o$ und $o_1$ das Hemidoma zur Ebene der Brachydiagonale,
$m$ die vordere Fläche des zweiten Hemiprisma,
$r_{,}$ die hintere Fläche des brachydiagonalen Flächenpaares.

*Die äufseren Krystallflächen* der drei eben beschriebenen Vestane aus der Gegend von Zwickau und aus dem Thüringer Walde stehen sonach im *genauesten Zusammenhange* mit den angeführten *Spaltungsrichtungen*, was nicht der Fall seyn könnte, wenn es ächte Krystalle nicht wären, denn es ist eine erwiesene Thatsache, dafs nur in ächten Krystallen äufsere Krystallform und Spaltbarkeit im Zusammenhange stehen.

Der Vestan ist leichter spaltbar als der Quarz [1]). In seinem *gewöhnlichen* Bruchansehen gleicht der Vestan dem gemeinen Quarze ziemlich, denn er besitzt ebenfalls einen ausgezeichnet muscheligen Bruch. Der Vestan springt aber gewöhnlich in stumpfere Stücke, als es der Quarz zu thun pflegt, dessen Splitter oft sehr scharf und spitz sind.

1) Bekanntlich giebt es Quarz-Varietäten, an welchen ziemlich deutliche Spaltbarkeit nach $+R(R)$; $-R(r')$ und $\infty R$ angegeben wird, und wo sich die Winkel von $R:r$, in den Endkanten $= 133° 44'$
in den Seitenkanten $= 103° 34'$ und
$= 76° 26'$
und in der Combination mit $\infty R$ auch noch Winkel von 141° 47′ und 38° 13′, sowie 113° 8′ und 66° 52′ ergeben.

Der Vestan ist doppelt lichtbrechend.

Der Vestan fühlt sich *kälter* an als der Quarz.

Der Vestan ist in seinen meisten Abänderungen vollkommen durchsichtig, wasserhell. Sein Glanz ist ein lebhafter Fettglanz, welcher sich dem Demantglanze nähert.

Besonders würde sich deshalb der Vestan zum Verschleifen für wohlfeilere Schmucksteine eignen, wenn er häufiger in gröfseren und reinen Partien angetroffen würde. Nach der Aussage des Steinschleifers schleift er sich ebenso leicht, jedoch etwas »schmieriger« als der Quarz.

Die Härte des Vestan (= $9\frac{1}{4}$ nach zwölfth. Scala) übersteigt die des Quarzes etwas; der Vestan wird zwar vom Topas geritzt, ritzt jedoch seinerseits den Quarz deutlich.

Bei weifsem Striche sind die frischesten Abänderungen blafs nelkenbraun bis farblos.

Weniger frische Stücke sind oft sehr zerklüftet und erscheinen dann trübe und milchweifs. Dringen in diese Sprünge und Rifschen Zersetzungsproducte des Melaphyr ein, so erscheint der Vestan je nach der Farbe derselben entweder weifs, grau, apfelgrün, olivengrün, braun, häufig auch roth.

Das spec. Gewicht fand ich bei 28° C. = 2,659,
bei einer anderen Bestimmung bei 27° C. = 2,658,
was einem specifischen Gewichte = 2,649
entspricht, wenn dasselbe auf die gröfste Dichtigkeit des Wassers zurückgeführt wird.

Vorm Löthrohre bleibt das Mineral ganz unverändert, ertheilt auch der Flamme keine Färbung; unter Brausen löst sich der Vestan in Soda auf, in der Boraxperle ist er löslich, in der Phosphorsalzperle aber bleibt ein grofser Theil des angewendeten Pulvers ungelöst.

Zur chemischen Analyse wurden nur vollkommen reine, ganz durchsichtige Stückchen ausgewählt und verwendet. Die Analyse selbst geschah durch Aufschliefsen (1) mittelst kohlensauren Natrons auf bekannte Weise, (2) mittelst kohlensauren Kalkes.

| | (1) | (2) |
|---|---|---|
| Kieselsäure | 99,46 | — |
| Titansäure | keine | — |
| Manganoxydul (mit Eisenoxyd verunreinigt) | 0,41 | 0,22 |
| Kalk | 0,50 | 0,18 |
| Magnesia | 0,19 | 0,18 |
| Kupferoxyd [1]) | 0,36 | — |
| Alkalien | — | nicht nachweisbar |
| Glühverlust | keiner | keiner |

Wurde das Mineral in Stückchen längere Zeit der stärksten Weifsgluth ausgesetzt, so erfolgte nicht die geringste Gewichtsveränderung; auch das specifische Gewicht blieb dasselbe, denn ich fand es wiederum bei 28° C. = 2,659, was einem specifischen Gewichte = 2,649 entspricht, wenn dasselbe auf die gröfste Dichtigkeit des Wassers zurückgeführt wird; wohl aber verschwand die bräunliche Farbe, das Mineral erschien vollkommen farblos und wasserhell. Die bränliche Farbe verschwindet übrigens schon beim Erhitzen über einer einfachen Spirituslampe.

Wird Vestan in Pulverform der stärksten Weifsgluth ausgesetzt, so bäckt das Pulver schon nach 2½ Minuten unter Raumverminderung zu einer sehr wenig festen Masse zusammen. Bei einem, längere Zeit fortgesetzten, starken Erhitzen über der grofsen Deville'schen Lampe gelang es nicht, das Vestan-Pulver zusammen zu schmelzen. Manche farblose und durchsichtige Stücke des Vestan, welche noch sehr frisch erscheinen, werden beim Glühen durch und durch rissig und erscheinen dann milchweifs. Setzt man ein solches Stück der Weifsgluth aus und wirft das weifsglühende Stück in kaltes Wasser, so wird dasselbe so ungemein rissig, dafs es ganz trübe, fast undurchsichtig wird und sich dann mit gröfster Leichtigkeit, zum Theil schon

1) In Hohlräumen des Melaphyr vom Oskarschachte bei Oberhohendorf ist als Seltenheit früher bekanntlich erdiger Malachit vorgekommen.

zwischen den Fingern in sehr feine, durchsichtige Nadeln zerdrücken läfst.

Mit concentrirter kaustischer Kalilösung wurde Vestan-Pulver in einem silbernen Tiegel bis zu dem Augenblicke über der Berzeliuslampe behandelt, wo das Ganze anfing ruhig zu schmelzen. Nach dem Erkalten erstarrte der Inhalt des Tiegels zu einer röthlich-violetten Masse, welche sich in Wasser völlig auflöste, und aus der nach Zusatz von Salzsäure auf bekannte Weise die Kieselsäure abgeschieden wurde. Durch Kochen mit kohlensaurer Natronlösung scheint der Vestan, wenn auch wenig, doch etwas gelöst zu werden, wie mir ein vorläufiger Versuch lehrte.

Flufssäuredämpfe wirken auf den Vestan noch weniger ein, als auf den Quarz. Bekanntlich widerstehen die prismatischen Flächen des Quarzes der Einwirkung der Flufssäure am meisten. Ich liefs an einem Rauch-Quarz-Krystalle eine solche Fläche poliren, überzog sie mit Wachs und setzte sie 2½ Stunden lang bei geringer Erwärmung Flufssäuredämpfen aus, welche in einem Platintiegel entwickelt wurden. Das in den Wachsüberzug geschriebene Wort fand man nach Entfernung der Wachsschicht auf dem Quarz-Krystalle deutlich geätzt.

Eine Vestanplatte wurde gleichzeitig und gleich lange, ganz unter denselben Bedingungen (gleich grofse Mengen von Flufsspath und Schwefelsäure, Anwendung derselben Temperatur etc.), wie beim ersteren Versuche, Flufssäuredämpfen ausgesetzt. Nach Entfernung der Wachsschicht war das geätzte Wort nur mit Mühe zu erkennen, die feineren Schriftzüge wurden erst nach dem Anhauchen sichtbar.

Der Vestan scheint etwas leichter zu verwittern als der gemeine Quarz.

Obgleich nun nach den Ergebnissen der chemischen Untersuchung der Vestan ebenfalls als eine durch geringe Beimengungen verunreinigte Kieselsäure zu betrachten ist, so macht dennoch sein *Krystallsystem* es ganz evident, dafs er *ein vom Quarze vollkommen geschiedenes selbständiges Mineral* ist.

Wir hätten im Vestan sonach ein Gegenstück für Quarz von dem, was Aragonit für den Kalkspath, was Binarkies für den Eisenkies, was Graphit für den Diamant ist; ein und derselbe Stoff in zweierlei, unter sich unvereinbaren, krystallinischen Zuständen, also je zwei Gattungen bildend.

---

## XII. *Ueber den Kaba-Debreczin-Meteorit; von Dr. J. von Török,*

Prof. d. Chemie u. Mineralogie an d. Hochschule zu Debreczin.

---

In der Nähe von Debreczin (in Ungarn) bei der Ortschaft Kaba hat am 15. April 1857 Abends um 10 Uhr ein Meteorsteinfall stattgefunden. Den aufgefundenen und ausgegrabenen Meteorit hat die Ortschafts-Behörde dem Naturalien-Kabinet der Debrecziner Hochschule zum Geschenk eingesendet, woselbst derselbe als die höchste Zierde des Museums aufbewahrt wird, und folglich mit Recht den Namen Kaba-Debreczin-Meteorit führen kann.

Die Verhältnisse des Steinfalls sind folgende: Am 15. April des Jahres 1857 Abends um 10 Uhr schlief ein wohlbemittelter Kabaer Einwohner Namens Gábriel Szilágyi vor seinem Hause, also unter freiem Himmel, als er plötzlich durch ein Getöse, nach seinem Ausdruck ganz verschieden vom Donner, aufgeweckt wurde, und da sah er, bei übrigens heiterem Himmel eine feurige Kugel von der Gröfse einer Kalesse, mit augenblendendem Licht und Glanz, welche ihre bogenförmige Bahn in ungefähr 4 Sekunden beendigte. Dieses Phänomen wurde von mehreren Einwohnern der benachbarten Ortschaften Debreczin, Kordpay u. s. w. beobachtet. Am anderen Tage in der Frühe ritt Gábriel Szilágyi zu seiner Tanya (Meierhof) hinaus, als sein Pferd auf der Strafse plötzlich schnaubend zurückschrack und

nicht vorwärts gehen wollte; er aber bemerkte auf der harten befahrenen Strafse einen schwarzen Stein, in den Boden so tief eingekeilt, dafs die Oberfläche des Steines mit der des Bodens in gleichem Niveau, die Erde rings um den Stein niedergedrückt und zersprungen. (Wie allgemein bekannt, kommen in unserer fruchtbaren Gegend gar keine Steine vor, so dafs die meisten Leute in ihrem ganzen Leben gar keinen anderen Stein als gebrannte Ziegelsteine gesehen haben). Nichtsdestoweniger setzte er seinen Weg fort und erst gegen Abend, nachdem er von seiner Tanya heimgekehrt war, ging er mit mehreren Nachbarn und Zuschauern nach Ort und Stelle hin und liefs den Meteorit mit einer Schaufel ausgraben. Der noch unverletzte Meteorit wog nach Szilágyi 7 Pfund; es wurden aber von den Kanten und Spitzen etliche Stücke abgeschlagen, wahrscheinlich um zu sehen, ob sich innerlich kein edles Metall befinde, und so wiegt jetzt dafs im Museum aufbewahrte Stück $5\frac{1}{4}$ Pfund.

### Mineralogische Beschreibung des Kaba-Debrecziner Meteoriten.

Der Kaba-Debrecziner Meteorit hat eine Gestalt, welche mit einem kleinen Laib Brot, was von den Ungarn Czipó (Zipó) genannt wird, verglichen werden könnte, wenn die Unterfläche ganz eben wäre. Es hat nämlich eine obere gewölbte, fast konische und eine untere jochförmige Oberfläche, bei welcher der eine Abfall steiler ist als der andere. Durch dieses Joch, welches so ziemlich unter der Spitze des Kegels liegt, bekommt der Meteorit in der Stellung *a* betrachtet (s. Fig. 16, Taf. III.) eine rhombische Gestalt. In dieser Stellung liefert nun der Meteorit, aufser den zwei genannten oberen und unteren Oberflächen, noch eine vordere, mit vielen Eindrücken versehene, und eine hintere Oberfläche, welche durch das Abschlagen der entsprechenden Seitenkante entstanden ist, welche demnach füglich die Bruchfläche genannt werden kann. Alle diese Oberflächen, indem sie bedeutend von einander abweichen, müssen besonders beschrieben werden.

Was die obere convexe Oberfläche anlangt, so ist die durch Schmelzung entstandene Rinde hier unverletzt, ausgenommen den weifsen ziemlich ovalen, fast einen Silbergroschen grofsen Fleck, der auf dem Bilde (Fig. 16, Taf. III.) oben, in der Nähe der konischen Spitze, auf dem Bilde (Fig. 17, Taf. III.) unten zu bemerken ist. Dieser weifse Fleck ist durch das Absprengen der Kruste in Folge einer mechanischen Einwirkung, wahrscheinlich eines Hammerschlags, entstanden. Diese Oberfläche, welche uns das Bild Fig. 17 isolirt darstellt, ist ganz verschieden von den übrigen Oberflächen. Sie bietet nämlich streng bis zu den Seitenkanten und Seitenflächen eine bräunlich-schwarze glanzlose Farbe dar, aufserdem schlängelnde aber nicht continuirliche Furchen und Erhabenheiten, die von der konischen Spitze als Mittelpunkt strahlenförmig gegen die Seitenflächen und Seitenkanten auslaufen. Charakteristisch sind noch für diese Oberfläche die zahlreichen glänzenden Metallkörner, welche auf dem in Fig. 17 Taf. III wiedergegebenen photographirten Bilde als weifse Punkte zu bemerken sind, deren man hunderte zählen kann, und endlich zahlreiche braun- und grüngelbe, in die Rinde eingeschmolzene Körper, die den im Basalt oft vorkommenden Olivinkörnern ähneln.

Auf der untern Oberfläche, welche auf dem Bilde Fig. 18, Taf. III. sichtbar ist, und den unteren Theil einnimmt, während die Bruchfläche den oberen, zieht sich am linken Abfalle des Joches eine Bruchfläche in der Breite eines Zolles hin. Die unverletzte Rinde auf dieser Oberfläche erscheint von den vielen kleineren und gröfseren Kügelchen, aus welchen die innere Masse des Meteoriten grofsentheils besteht, und welche durch die geschmolzene Rinde bedeckt sind, in der mittleren Gegend feingekörnt, gegen die linke und rechte Seitenkante aber deutlich porös und schlackig, hie und da verglast. Sonst bietet uns hier die Rinde eine reine schwarze Farbe dar, ist ganz matt, glanzlos; nur auf der verglasten Stelle bemerkt man einen deutlichen Pechglanz. Glänzende Metallkörner kommen hier sehr sparsam vor, braun- und grüngelbe Flecke aber gar nicht.

Die vordere Seitenfläche (sichtbar auf dem Bilde Fig. 16 Stellung *a*) hat eine rhombische Gestalt, rein schwarze Farbe, ist gröfstentheils glanzlos, oder nur wenig glänzend. Die rechte Hälfte dieser Oberfläche ist gröfstentheils deutlich schlackig-porös, die linke hingegen nur unter der Lupe porös und von oben nach unten zu gerunzelt. Die Runzeln sind am deutlichsten ausgeprägt auf dem oberen Rande dieser Oberfläche, wo nämlich die obere convexe Oberfläche mit dieser Seitenfläche eine stumpfe Kante bildet. Ganz charakteristisch für die Oberfläche sind die tiefen, breiten länglichen Eindrücke und Erhabenheiten, die auf der obern und untern Oberfläche durchaus nicht wahrzunehmen sind. Eine mit ähnlichen Eindrücken versehene kleine Seitenfläche befindet sich noch links, zwischen der vordern und hintern Oberfläche. Endlich mufs ich noch erwähnen, dafs auf dieser Oberfläche gar keine glänzenden Metallkörner aufzufinden sind; nur am linken Rande kann man bis 6 bis 7 dicht neben einander auftretende glänzende silberweifse Metallkörner bemerken.

Was die hintere Seitenfläche oder Bruchfläche anbelangt, so ist die Farbe dieser Oberfläche, folglich die innere Masse des Meteoriten dunkelgrün. In der dunkelgrünen dichten Masse sieht man sehr zahlreiche kleinere und gröfsere weifse Punkte und Flecke, deren einige sogar bohnengrofs sind, durch welche die ganze Masse ein porphyrartiges Aussehen bekommt. Endlich befinden sich in der dunkelgrünen Grundmasse unzählbare kleinere und gröfsere, Hirse- bis Pfefferkorn grofse schwarze Kügelchen (einige concentrisch-schalig) die aus der Grundmasse sich ziemlich leicht auslösen lassen, und ein entsprechendes rundes Grübchen zurücklassen. Durch diese Kügelchen bekommt die Grundmasse einigermafsen das Ansehen des Rogensteines. Diese Kügelchen sind ziemlich hart und spröde, so dafs sie sich leicht pulverisiren lassen, und geben ein grauschwarzes Pulver ohne glänzende Metallkörner. Ueberhaupt kann man in der Grundmasse die auf der convexen

Oberfläche so häufigen Metallkörner nur seltener und von kleineren Dimensionen wahrnehmen.

Wenn wir die aufgezählten Eigenschaften des Kuba-Debrecziner Meteoriten erwägen, kommen wir auf das merkwürdige Resultat, dafs der Kuba-Debrecziner Meteorit von allen bisher bekannten Meteoriten wesentlich verschieden ist.

Er unterscheidet sich nämlich von den übrigen Meteoriten erstens durch seine dreierlei Rinden, welche in so grofsem Maafsstabe von einander verschieden sind, dafs wenn man sie einzeln zu sehen bekäme, man glauben könnte, sie rührten von drei verschiedenen Meteoriten her. Der verdienstvolle ehemalige Custos des k. k. Hof-Mineralien-Kabinets zu Wien, Paul v. Partsch, bemerkt schon von dem Trentschiner (Budetin-Grofs-Divinaer) Meteorit, als eine höchst merkwürdige Erscheinung, dafs die obere Rinde von der untern ganz verschieden sey; desto merkwürdiger mufs also in Hinsicht unseres Meteoriten der Umstand erscheinen, dafs er drei von einander wesentlich verschiedene Krusten besitzt.

Zweitens unterscheidet sich unser Meteorit von den übrigen durch die schlängelnd-strahligen Furchen und Erhabenheiten, welche die convexe Oberfläche auszeichnen.

Drittens ist unser Meteorit verschieden von den bisher bekannten dadurch, dafs in der innern Masse unzählige kleinere und gröfsere schwarze Kügelchen sich befinden, welche durch die dunkelgrüne Grundmasse, gleichsam als Cement, zusammengekittet sind. Es giebt zwar zahlreiche Meteoriten, die kugelige Ausscheidungen enthalten, wie z. B. der von Benares, La Baffe, Poltava, Zebrak, Timochin, Grofs-Divina, aber diese Ausscheidungen sind theils von anderer, schmutzig-grünlich-grauer Farbe, theils sparsamer; während die Kügelchen unseres Meteoriten rein schwarz und so zahlreich sind, dafs die Masse dadurch das Aussehen des Rogensteines bekommt.

Endlich ist der Kaba-Debrecziner Meteorit mit der gröfsten Wahrscheinlichkeit verschieden von allen übrigen da-

durch, dafs in der Grundmasse, aufser den schwarzen Kügelchen, zahlreiche schneeweifse Punkte und Flecke vorkommen, und wo diese weifse Substanz in gröfserem Maafsstabe ausgeschieden ist, dort füllt sie die gröfseren und kleineren, ziemlich ovalen, in der Grundmasse gebildeten Hohlräume aus. Weifse Substanzen kommen zwar, wie bekannt, auch in mehreren Meteoriten vor, aber sie bilden theils den wesentlichen Bestandtheil der Grundmasse wie z. B. in den Meteoriten von Mäfsing, Bialistock, Jonzac, Stannern, Juvenas etc., theils kommen sie nur in kleinen, oder sogar undeutlichen Körnern und Efflorescirungen vor, wie in den Meteoriten von Lontalax, Capland, Alais etc., während in unserm Meteorit auch bohnengrofse, ovale Hohlräume damit ausgefüllt sind.

Die chemische Analyse dieses Meteoriten ist noch nicht ausgeführt.

## XIII. *Ueber den Meteorsteinfall zu Ohaba in Siebenbürgen; von Dr. M. Hörnes.*

(Aus den Sitzungsbericht. d. Wiener Akad. Bd. XXXI. S. 79).

Am Abend des 10. Octobers 1857, legte sich der griechisch nicht unirte Pfarrer der Gemeinde Ohaba, östlich von Carlsburg im Blasendorfer Bezirke, Namens Nicolaus Moldovan, am Eingange seiner Scheune ins Stroh um daselbst zu schlafen. Etwa bald nach Mitternacht wurde derselbe durch ein donnerähnliches Getöse aufgeschreckt und sah während der Fortdauer dieses Gepolters an dem heitern Himmel eine feurige Masse, welche sich mit Blitzesschnelle gegen die Erde bewegte und bald darauf auch unter solchem Lärm zur Erde fiel, dafs der erschrockene Pfarrer davon betäubt einige Minuten weder hören noch sehen konnte. Reisende aus dem nur wenige Stunden von Ohaba

entfernten Georgsdorf, welche auf ihrer Fahrt nach Reufsmarkt auf einem Berge im Freien übernachteten, sahen dieselbe Erscheinung. So heftig war der Donner und das Leuchten, dafs selbst ihr Zugvieh aufsprang und sich nach der Gegend desselben hin wendete.

Am anderen Morgen wurde der in der Nacht niedergefallene Meteorstein von dem Weingärten-Hüter Michaille Grosza in dem ihm eigenthümlich gehörigen, an die Weingärten angräuzenden Obstgarten, in den mit Moos bewachsenen zähen Boden eingebohrt gefunden.

Der hievon benachrichtigte Pfarrer begab sich hierauf mit dem Ortsrichter und den Geschwornen, welchen sich viele Ohabaer Insassen anschlossen, an Ort und Stelle, um das Wunder — wie sie es nannten — zu sehen. Der hinzugekommene Notar von Bluthroth, Hr. Thalmann, welcher den Werth dieses Steines erkannte, übernahm von dem Finder sofort den Stein und überbrachte ihn dem Blasendorfer Bezirksamte, wo derselbe von dem Bezirksvorstande Hrn. Haubel selbst in Empfang genommen und später von dem siebenbürgischen k. k. Statthalterei-Präsidio an das k. k. Hof-Mineralien-Kabinet eingesendet wurde.

Der durchaus mit der den Meteorsteinen eigenthümlichen schwarzen Rinde bedeckte Stein, hat die Form einer unregelmäfsigen dreiseitigen Pyramide, deren Höhe 14½ Zoll beträgt; zwei dieser gekrümmten Pyramidenflächen sind glatt, während die dritte, so wie die Basis mit jenen merkwürdigen, die Oberfläche der meisten Meteorsteine so sehr bezeichnenden muschelförmigen Eindrücken versehen sind, welche zuweilen schmelzende Eisklumpen zeigen. An einer frischen Bruchstelle an der Basis zeigt der Stein eine lichtgraue, etwas ins Dunkelblaulichgraue ziehende Grundmasse mit undeutlichen dunkelgrauen kugeligen Ausscheidungen und höchst sparsam auftretenden Olivinkörnern, viel fein und grob eingemengtes metallisches Eisen und sehr fein eingesprengten Magnetkies; die Rinde ist dünn und matt; der Stein hat dem äufseren Ansehen nach, unter der Lupe, die gröfste Aehnlichkeit mit dem am 19. Juni 1841 zu Cha-

teau-Renard in Frankreich gefallenen 70 bis 80 Pfund schweren Stein und gehört daher nach **Partsch** in die Abtheilung der normalen Meteorsteine, bei welchen die kugeligen Ausscheidungen weniger deutlich sind.

Der Stein wog ursprünglich 29 Pfund, nachdem aber zur Untersuchung des specifischen Gewichtes und zur chemischen Analyse mehrere Fragmente von der Basis behutsam abgetrennt wurden, wiegt er gegenwärtig 28 Pfd. 20 Lth.

Das specifische Gewicht beträgt nach den Untersuchungen des Dr. **Grailich** im Mittel aus 4 Wägungen bei 12,6° Réaum. 3,1103.

Nach einer vom Dr. **Bukeisen** im Laboratorium des Hrn. Prof. **Wöhler** zu Göttingen ausgeführten Analyse besteht die Masse dieses Meteoriten, ähnlich wie bei so vielen anderen, im Wesentlichen aus einem Gemenge von einem Olivin, einem Augit und einem feldspathartigen Mineral, gemengt mit Partikeln von Eisen und Schwefeleisen und zwar in folgendem Verhältnifs:

| | |
|---|---|
| Unlösliches Silicat (Olivin. $\dot{M}g_3 \dddot{S}i$) | 44,83 |
| Lösliches Silicat (Augit und Feldspath) | 18,27 |
| Eisen (nickelhaltiges) | 23,76 |
| Schwefeleisen | 13.14 |
| | 100,00 |

Als einzelne Bestandtheile des Steins ergaben sich im Hundert:

Eisen 21,40; Nickel 1,80; Schwefeleisen 13,14; Kieselsäure 36,60; Magnesia 23,45; Eisenoxydul 1,75; Manganoxydul 0,15; Thonerde 0,28; Kali und Natron 0,98; Chromeisen 0,56; Kalk und Phosphor Spuren.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin Grünstr. 18.

1858. ANNALEN №. 11.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CV.

## I. *Untersuchungen über die thermischen Wirkungen des Sonnenspectrums; von Dr. J. Müller in Freiburg.*

### Einleitung.

Nachdem man durch Fluorescenz und Photographie die ultraviolette Ausdehuung des Sonnenspectrums genauer kennen gelernt hatte, gewann auch die jenseitige Ausdehnung des Spectrums, d. h. die über das Roth des sichtbaren Spectrums hinausgehende Verlängerung, welche nur durch ihre erwärmenden Eigenschaften merklich wird, ein neues Interesse.

Eine Zusammenstellung aller bis jetzt über die Wärmestrahlen im Sonnenspectrum ausgeführten Untersuchungen hat erst vor Kurzem R. Franz in einem Aufsatz gegeben, welcher in Pogg. Ann. Bd. CI, S. 59 abgedruckt ist; es würde deshalb sehr überflüssig seyn, wenn ich hier die Literatur über diesen Gegenstand nochmals aufführen wollte.

Durch die Untersuchungen Melloni's ist für die Lehre von der strahlenden Wärme eine neue Periode eröffnet worden. So zahlreich aber auch die Entdeckungen sind, welche in Folge der Einführung der Thermosäule und des Multiplicators als Thermoskop nach anderen Seiten hin gemacht wurden, so wurde doch die Kenntnifs von den Wärmeverhältnissen des Sonnenspectrums nicht viel weiter gebracht, obgleich Melloni in dem Steinsalz einen Körper gefunden hatte, welcher alle Wärmestrahlen gleich gut durch läfst.

Melloni's Versuche über die Wärme des Sonnenspectrums beschränken sich fast nur darauf, die Lage des thermischen Maximums zu ermitteln. Mit einem Steinsalzprisma experimentirend fand er das Maximum der Erwärmung an einer Stelle, welche ebensoweit jenseits der rothen Gränze des Spectrums liegt, als die Stelle des Ueberganges von Grün in Blau vom rothen Ende absteht, (Pogg. Ann. Bd. XXXV, S. 307). Aber weder in dieser, noch in einer folgenden Abhandlung giebt Melloni numerische Data an: man erfährt weder, welche Ausschläge er bei diesen Versuchen an seinem Thermomultiplicator erhalten hat, noch wie breit die Spectra waren, mit denen er experimentirte; kurz es finden sich in Melloni's Abhandlungen durchaus keine Anhaltspunkte, um daraus die Intensitätscurve der Wärme im Sonnenspectrum abzuleiten.

Während früher Melloni Licht- und Wärmestrahlen als wesentlich verschieden angesehen hatte, sprach er sich später ganz entschieden für die vollkommene Identität derselben aus.

Diese letztere Ansicht, daſs Licht- und Wärmestrahlen gleicher Brechbarkeit absolut identisch seyen, vertreten auch Masson und Jamin (*Compt. rend. tom.* 31 *p.* 14), welche gefunden haben wollen, daſs von Steinsalz, Bergkrystall, Alaun, Glas, Wasser u. s. w. alle innerhalb des sichtbaren Spectrums liegenden Wärmestrahlen gleich gut durchgelassen werden, daſs also die ungleiche Diathermanität dieser Substanzen nur darin ihren Grund hat, daſs sie für die dunklen, noch weniger als Roth brechbaren Wärmestrahlen eine ungleiche Absorptionsfähigkeit haben. An der Richtigkeit dieses Resultates ist wohl nicht zu zweifeln; die genannten Physiker hätten aber doch die Versuche, durch welche sie sich zu diesem Schlusse berechtigt glauben, nicht zurückhalten sollen; denn ohne experimentelle Begründung hat die bloſse Aussage des gefundenen Resultates nur einen geringen Werth für die Wissenschaft. Hätten Masson und Jamin die Beobachtungen publicirt, durch welche sie zu dem oben ausgesprochenen Resultate gelangten, so wür-

den dieselben ohne Zweifel hinlänglich Material bieten, um die thermische Intensitätscurve wenigstens innerhalb des sichtbaren Spectrums zu construiren.

Das Verdienst, zum erstenmale Gröfseangaben über die Wärme an verschiedenen Stellen des Spectrums mitgetheilt zu haben, welche mit Hülfe der Thermosäule und des Multiplicators erhalten worden waren, hat sich R. Franz durch seinen Aufsatz: » *Untersuchungen über die Diathermansie einiger gefärbten Flüssigkeiten* « (Pogg. Ann. Bd. CI, S. 46) erworben.

Durch Franz erfahren wir zuerst (was gewifs jeder Physiker, welcher die thermischen Wirkungen des Sonnenspectrums zum Gegenstand von Experimentaluntersuchungen gemacht hat, beobachten mufste, was bis dahin aber noch keiner ausgesprochen hat), dafs in einem Spectrum, welches rein genug ist, um die Fraunhofer'schen Linien zu zeigen, die thermischen Effecte so gering sind, dafs an brauchbare Messungen derselben nicht zu denken ist.

Das Prisma, mit welchem Franz experimentirte, war ein Flintglasprisma. Durch einen 4$^{mm}$ breiten Spalt drangen die vom einem Metallspiegel reflectirten Sonnenstrahlen in das dunkle Zimmer ein; 32 Millim. hinter diesem ersten Spalt befand sich ein zweiter, 2 Millim. breiter, und dicht hinter diesem zweiten Spalte war das Prisma aufgestellt.

In einem Abstand von 17 Centim. vom Prisma betrug die Breite des sichtbaren Spectrums ungefähr 18 Millim. Denken wir uns den an das rothe Ende des Spectrums angränzenden Raum in Abtheilungen von 3$^{mm}$ Breite getheilt, so nennt Franz die 1., 2., 3. u. s. w. dieser Abtheilungen die 1., 2., 3. u. s. w. dunkle Zone und fand für die Wärmeeffecte in den einzelnen Abtheilungen des sichtbaren Spectrums und in diesen dunklen Zonen folgende Werthe;

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fünfte | dunkle | Zone | 0,83 |
| Vierte | » | » | 3,01 |
| Dritte | » | » | 6,11 |
| Zweite | » | » | 8,77 |
| Erste | » | » | 11,87 |

| | |
|---|---|
| Roth | 15,11 |
| Gelb | 10,78 |
| Grün | 6,39 |
| Blau | 3,61 |
| Indigo | 1,95 |
| Violett | 0,85 |

Die Zahlen sind nun aber nicht etwa unmittelbar die Werthe der beobachteten Ausschläge des Multiplicators, sondern sie sind aus den Mittelzahlen der besten Beobachtungen durch Multiplication mit einem constanten Factor erhalten, dessen Zahlenwerth aber nicht angegeben ist. Es wäre sehr zu wünschen gewesen, dafs Franz wenigstens theilweise unmittelbar die beobachteten Ausschläge mitgetheilt hätte, weil man nur dadurch einen Maafsstab für den Grad der Genauigkeit der Resultate erhält.

Da das Glas eine bedeutende Menge dunkler Wärmestrahlen absorbirt, so stellt die nach obigen Zahlen construirte thermische Intensitätscurve keineswegs die Wärmevertheilung in einem vollständigen Wärmespectrum dar; ein solches läfst sich nur mit Hülfe eines Steinsalzprismas erhalten.

Diefs war im Wesentlichen der Stand der Sache, als ich meine Versuche über die thermischen Wirkungen des Sonnenspectrums begann, welche den Gegenstaud der folgenden Blätter bilden werden.

### Die zu Versuchen über das Wärmespectrum gebrauchten Apparate und ihre Aufstellung.

Bevor ich zu den einzelnen Versuchsreihen übergehe, wird es nöthig seyn, die bei denselben gebrauchten Instrumente und ihre Aufstellung zu besprechen.

Die Thermosäule war in einer, zu Versuchen mit Sonnenstrahlen eingerichteten dunklen Kammer aufgestellt.

Unter den verschiedenen mir zu Gebote stehenden Multiplicatoren gab, mit einer Thermosäule von 40 Wismuth-Antimonpaaren combinirt, derjenige weitaus die bedeutendsten Ausschläge, welchen ich vor einigen Jahren selbst con-

struirt hatte, um Du Bois-Reymond's Versuche über den Muskelstrom zu wiederholen.

Dieser Multiplicator besteht aus 3700 Windungen, welche aber in vier Abtheilungen aufgewickelt sind, von denen jede in zwei Schraubenklemmen endigt, so dafs man die einzelnen Abtheilungen nach Belieben hintereinander oder nebeneinander combiniren kann. Bei letzterer Combination waren bei gleicher Bestrahlung der Thermosäule die Ausschläge mehr als doppelt so grofs als bei der ersteren, weshalb bei den folgenden Versuchen stets die letztere Combination angewandt wurde, welche eigentlich 925 Windungen von dem 4fachen Querschnitt des einzelnen Drahtes ($0,3^{mm}$ Durchm.) repräsentirt.

Dieser Multiplicator ist an dem Fenster eines benachbarten Zimmers auf einem an der Wand befestigten Consol ein für allemal aufgestellt. Der Hauptheil der Leitung zwischen der Thermosäule und dem Multiplicator war durch zwei $1'''$ dicke und mit Wolle übersponnene Kupferdrähte hergestellt.

Bevor ich zu den einzelnen Versuchsreihen überging, habe ich den besprochenen Multiplicator nach Melloni's Methode graduirt. Bezeichnen wir mit 1 die Stromstärke, welche eine Ablenkung von 1° an unserem Instrumente hervorbringt, so ergab sich, dafs bis zu 20° hin die Ablenkung der Stromstärke proportional blieb, darüber hinaus aber ergaben sich folgende zusammengehörige Werthe der Ablenkungen und der Stromstärke:

| Ablenkung | Stromstärke | Differenz der Stromstärke für 5° | für 1° |
|---|---|---|---|
| 25 | 26 | 6 | 1,2 |
| 30 | 32 | 8 | 1,6 |
| 35 | 40 | 12 | 2,4 |
| 40 | 52 | 17 | 3,4 |
| 45 | 69 | 23 | 4,6 |
| 50 | 92 | 30 | 6,0 |
| 55 | 122 | 40 | 8,0 |
| 60 | 162 | 61 | 12 |
| 65 | 223 | 100 | 20 |
| 70 | 323 | 187 | 37 |
| 75 | 510 | | |

Zu den Versuchen über die Wärmestrahlen, welche durch farbige Flüssigkeiten hindurchgelassen werden, benutzte ich die schon erwähnte Thermosäule von 40 Wismuth-Antimonpaaren, welche schon seit längerer Zeit im Besitze unseres Kabinets ist und deren Ursprung ich nicht angeben kann. Zu den Versuchen über die Vertheilung der Wärme im Spectrum selbst benutzte ich eine lineare Thermosäule von 15 Paaren, welche ich zu diesem Zwecke anschaffte. Ich habe dieselbe von Lerebours et Secretan in Paris bezogen, in deren Katalog sie unter Nr. 765 auf Seite 93 angeführt ist. Einer ebenso construirten Thermosäule bedienten sich Masson und Jamin zu ihren Versuchen über die Wärme des Sonnenspectrums.

Damit der Leser die Leistungsfähigkeit meiner Apparate mit andern vergleichen könne, führe ich hier einige zu diesem Zwecke angestellte Versuche an.

Die 3 Zoll hohe Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners brachte in 3 Decim. Entfernung auf die quadratische Thermosäule (ohne Reflectionstrichter) strahlend 32°, auf die lineare Thermosäule strahlend 11° Ablenkung an dem oben besprochenen Multiplicator hervor.

Das durch eine Weingeistlampe erhitzte geschwärzte Kupferblech, welches ich in der 5. Auflage meines Lehrbuchs der Physik (Bd. II, S. 644) abgebildet habe, brachte aus 2,5 Decim. Entfernung auf die quadratische Thermosäule strahlend 43°, auf die lineare Thermosäule strahlend 14° Ablenkung an denselben Multiplicator hervor.

Die Sonnenstrahlen, mit welchen ich experimentirte, wurden durch den Metallspiegel eines Silbermann'schen *Heliostaten*, welcher vor dem Fenster der dunklen Kammer aufgestellt war, in horizontaler Richtung durch die entsprechenden Oeffnungen im Laden dieses Fensters in den verdunkelten Raum reflectirt.

In Betreff der Genauigkeit der nachfolgenden Versuche habe ich noch einige Bemerkungen zu machen.

Der Multiplicatorkreis ist nur von 5 zu 5 Grad getheilt, die Ablesungen sind deshalb auch höchstens bis auf $\frac{1}{2}$ Grad

genau. Eine gröfsere Genauigkeit in der Ablesung würde übrigens vollkommen illusorisch gewesen seyn, da einerseits die Einstellung der Multiplicatornadel, nachdem man die Thermosäule der Strahlung entzogen hatte, doch nie eine sehr präcise war und Schwankungen machte, deren Amplitude gegen ¼ Grad betrug; andererseits aber die Einstellung der linearen Thermosäule, da das Spectrum nicht rein genug war, um Fraunhofer'sche Linien zu zeigen, bei weitem noch nicht auf einen der Ablesung des Multiplicators entsprechenden Grad von Genauigkeit Anspruch machen kann.

An die Nachweisung wärmeloser Streifen im Spectrum, welche den Fraunhofer'schen dunklen Linien entsprechen, scheint vor der Hand noch nicht gedacht werden zu können, wie denn überhaupt die thermische Untersuchung des Spectrums noch weit von dem Grade der Genauigkeit entfernt ist, den man in der optischen Untersuchung des Spectrums erreicht hat.

In den folgenden Blättern ist das Beobachtungsmaterial soweit mitgetheilt worden, dafs der Leser sich ein Urtheil über die Gränzen der Beobachtungsfehler bilden kann. Ich habe es durchaus vermieden, den Resultaten einen Schein von Genauigkeit zu geben, den sie nicht haben und vor der Hand auch nicht wohl haben können.

### Versuche über die Wärmestrahlen, welche von farbigen Flüssigkeiten durchgelassen werden.

Als ich mich entschlofs, Versuche über die Vertheilung der Wärme im Sonnenspectrum anzustellen, war ich noch nicht im Besitz einer linearen Thermosäule; ich dachte deshalb ohne eine solche dadurch zum Ziele zu kommen, dafs ich die Wirkung der Wärmestrahlen zu bestimmen suchte, welche durch farbige Flüssigkeiten gegangen waren. Ermittelt man alsdann welcher Theil des sichtbaren Spectrums von den fraglichen Flüssigkeiten durchgelassen wurde, so hoffte ich auf diese Weise die diesem Theil entsprechende Wärmewirkung bestimmen zu können, wobei aber natür-

lich die Identität der Licht- und Wärmestrahlen in dem Sinne, wie Masson und Jamin sie behauptet haben, als vollständig erwiesen angenommen werden mufste.

Die optische Untersuchung der farbigen Flüssigkeiten, mit welchen ich zu experimentiren beabsichtigte, wurde in der Weise ausgeführt, dafs ich mittelst eines Flintglasprismas ein vollständiges Sonnenspectrum auf einem Papierschirm erzeugte, sodann die zu untersuchende, zwischen zwei 15$^{mm}$ von einander abstehenden Glasplatten enthaltene Flüssigkeit dicht vor den Spalt setzte, welcher die Sonnenstrahlen einliefs, und endlich beobachtete, welcher Theil des Spectrums unausgelöscht blieb.

Auf diese Weise ergaben sich folgende Resultate:

1. *Cochenillelösung* liefs alle rothen Strahlen bis zum Beginn des Orange vollkommen gut durch, so dafs das Roth des Spectrums durch die Cochenillelösung nicht geschwächt wurde; dagegen waren aber alle übrigen Farben des Spectrums vollkommen ausgelöscht.

2. *Lösung von saurem chromsaurem Kali* liefs fast ohne alle Absorption Roth, Orange und Gelb, sodann noch eine Spur Grün durch, während der ganze Rest des Spectrums vollständig absorbirt wurde.

3. *Lösung von Chlorkupfer* absorbirt das ganze Spectrum bis auf das Grün, aber selbst das Grün des Spectrums hatte merklich an Lichtstärke verloren.

4. *Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak* absorbirte vollständig den weniger brechbaren Theil des Spectrums, während Blau, Indigo und Violett ohne merkliche Schwächung durchgelassen wurden.

Um die Absorptionsfähigkeit dieser Flüssigkeiten für Wärmestrahlen zu bestimmen, liefs ich zunächst die vom Metallspiegel reflectirten Sonnenstrahlen durch eine runde Oeffnung von 1 Zoll Durchmesser in den dunklen Raum eintreten. Ungefähr 2½ Meter von der Oeffnung wurde die quadratische Thermosäule so aufgestellt, dafs sie gerade in die Mitte des einfallenden Strahlenbündels zu stehen kam. Nachdem die entsprechende Ablenkung am Multiplicator ab-

gelesen war, wurde ein Gefäfs von der in Fig. 585 meines Lehrbuchs (5. Aufl. Bd. I S. 506) abgebildeten Einrichtung, dessen Glaswände 15mm von einander abstanden, einmal mit Wasser, dann der Reihe nach mit den oben genannten Flüssigkeiten gefüllt vor die Oeffnung gebracht und jedesmal die am Multiplicator bewirkte Ablenkung beobachtet.

Nun aber ergab sich, dafs wenn die Thermosäule durch den Multiplicator geschlossen wurde, immer ein bald gröfserer bald kleinerer Ausschlag blieb, selbst wenn man möglichst alle Strahlung von der Thermosäule abhielt. Man mufste deshalb aufser der Ablenkung, welche der Multiplicator bei farbiger Bestrahlung der Thermosäule zeigte, auch noch die Ablenkung beobachten, welche vorher und nachher stattfand, während alle Strahlung von der Thermosäule möglichst abgehalten war. Eine derartige Versuchsreihe wird diefs vollkommen verständlich machen.

| | Ablenkung. | Ablenkende Kräfte. |
|---|---|---|
| Freie Strahlung | 67° | |
| Ohne Strahlung | — 10 | 273 |
| Reines Wasser | 56 | 140 |
| Ohne Strahlung | — 10 | |
| Cochenillelösung | 36 | 52 |
| Ohne Strahlung | — 10 | |
| Lösung von saurem chroms. Kali | 48 | 91 |
| Ohne Strahlung | — 8 | |
| Lös. v. schwefels. Kupferoxyd-Amm. | 6 | 13 |
| Ohne Strahlung | — 5 | |

Die in der letzten Columne angeführten »ablenkenden Kräfte« sind aus den Angaben der vorhergehenden Zahlenreihe leicht zu berechnen. Als die Sonnenstrahlen, bevor sie die Thermosäule trafen, durch reines Wasser gehen mufsten, war die Ablenkung 56°. Dieser Ablenkung entspricht nach der Tabelle auf Seite 341 die Stromstärke 130. Zu dieser Stromstärke ist aber noch 10 zu addiren.

Nach diesen, den Gang der Versuche hinlänglich erläuternden Bemerkungen wird es genügen, die Resultate der

drei besten Versuchsreihen dieser Art in der Weise zusammenzustellen, dafs der Wärmeeffect der durch farbloses Wasser gegangenen Strahlen mit 100 bezeichnet wird.

| | I. | II. | III. | |
|---|---|---|---|---|
| Farbloses Wasser | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Rothe Lösung | 37 | 35 | 38 | 40 |
| Gelbe Lösung | 65 | 64 | 70 | 74 |
| Grüne Lösung | 9 | — | — | 13 |
| Blaue Lösung | 9 | 9 | 9 | 13 |

Dafs die Summen der Wärmemengen, welche durch die gelbe, die grüne und die blaue Lösung, (also 70 + 9 + 9 = 88) nicht gleich ist der durch farbloses Wasser gehenden Wärmemenge 100, liegt offenbar nur daran, dafs jede der farbigen Lösungen auch einige Absorption auf Strahlen ihrer Farbe ausübt, wie wir ja von der grünen Lösung wissen, dafs sie nicht alle grünen Strahlen des Spectrums durchläfst. Vertheilen wir die Differenz 100 — 88 = 12 in der Weise, dafs 2 auf Roth, 2 auf Orange und Gelb, 4 auf Grün, 4 auf Blau, Indigo und Violett kommt, so ergeben sich für die wärmende Kraft der einzelnen Abtheilungen des Spectrums die in der letzten Verticalreihe obiger Tabelle angegebenen Werthe.

Demnach wäre also die erwärmende Kraft

aller violetten, indigofarbenen und blauen Strahlen des Spectrums . . . . . . . . . . . . . . 13

aller grünen Strahlen des Spectrums . . . . . 13

aller gelben und orangefarbenen Strahlen des Spectrums (74 — 40) . . . . . . . . . . . . . . 34

Was aber die wärmende Kraft aller rothen Strahlen des Spectrums anlangt, so können wir dafür nicht ohne Weiteres die der rothen Lösung entsprechende Zahl 40 nehmen, weil wir durch unsere Versuche nicht berechtigt sind anzunehmen, dafs die rothe Lösung nur rothe und nicht aufser diesen noch eine gewisse Menge dunkler Wärmestrahlen durchliefse.

Eine rothe Flüssigkeit, welche nur rothe Strahlen mit Ausschlufs der dunklen Wärmestrahlen durchläfst, wird aber

wohl eben so wenig gefunden werden, als es bis jetzt gelungen ist, eine gelbe Flüssigkeit zu finden, welche gelbe Strahlen mit Ausschlufs des Rothen durchläfst.

Nach den Versuchen von Franz (Pogg. Ann. Bd. CI. S. 57 und 58) können wir annehmen, dafs 43 bis 50 Proc. aller durch die rothe Lösung gehenden Strahlen dunkle Wärmestrahlen sind; es bliebe demnach für die wärmende Kraft aller rothen Strahlen des Sonnenspectrums noch der Werth 20 bis 30 übrig.

So ergiebt sich denn aus diesen Versuchen, dafs die wärmende Kraft der weniger brechbaren Strahlen des Sonnenspectrum, nämlich der rothen, orangefarbenen und gelben, viel bedeutender ist als die der grünen, blauen, indigofarbenen und violetten. Die oben mitgetheilten Zahlenwerthe würden auch, in Verbindung gebracht mit der Ausdehnung der einzelnen Farben im Spectrum, zur Construction einer Intensitätscurve der wärmenden Kraft des Sonnenspectrums führen. Wir wollen aber die Ausführung derselben unterlassen, da ihr Resultat jedenfalls weniger genau seyn würde, als man von einer directen Untersuchung des Sonnenspectrums in thermischer Beziehung erwarten kann.

### Versuche über die Wärmevertheilung im Spectrum eines Gas- und eines Steinsalzprismas.

Nach Beendigung der im vorigen Abschnitt besprochenen Versuchsreihe, ging ich, da unterdessen die lineare Thermosäule angekommen war, zu directen Versuchen über die Vertheilung der Wärme im Sonnenspectrum über. Ein Sonnenspectrum ohne absorbirte Wärmestrahlen läfst sich bekanntlich nur durch ein Steinsalzprisma erhalten; bevor ich jedoch die Versuche mit einem solchen, welches ich von Hrn. J. V. Albert Sohn in Frankfurt a. M. bezogen hatte, anstellte, hielt ich es für zweckmäfsig, erst mit einem Glasprisma zu experimentiren, um die zweckmäfsigste Anordnung der Versuche ausfindig zu machen und die nöthige Uebung

in denselben zu erlangen, bevor ich das Steinsalzprisma aus dem Glasgehäuse nahm, in welchem es eingekittet war.

Nach einigen vorläufigen Versuchen wurde die Aufstellung der Apparate in folgender Weise ausgeführt:

Die von dem Metallspiegel des Heliostaten reflectirten Strahlen gelangten durch einen 3mm breiten Spalt in das dunkle Zimmer. Ungefähr 3 Zoll von diesem Spalt war ein Crownglasprisma so aufgestellt, dafs die durchgehenden Strahlen ungefähr das Minimum der Ablenkung erlitten. Auf die Vorderfläche dieses Prismas war ein Stanniolblatt aufgeklebt, aus welchem ein 3mm breiter verticaler Streifen ausgeschnitten und dadurch eine zweite, ganz unmittelbar vor dem Prisma befindliche Spalte gebildet war. Es versteht sich von selbst, dafs an der Stelle, wo die Stanniolbelegung weggenommen war, die Glasoberfläche gehörig von Leim gereinigt wurde.

Die lineare Thermosäule wurde in einem solchen Abstand von dem Prisma aufgestellt, dafs das sichtbare Spectrum daselbst eine Breite von 18mm hatte, wie bei den Versuchen von Franz. Sie war auf die Messingschiene des Melloni'schen Apparats aufgesetzt, welche rechtwinklig stand zu der Richtung des aus dem Prisma austretenden Strahlenbündels. Die Schiene, auf welcher die Thermosäule leicht verschoben und beliebig festgestellt werden konnte war in Pariser Linien getheilt.

In die Leitung, welche die Thermosäule mit dem Multiplicator verband, wurde ein Commutator eingeschaltet und für jede Stellung desselben eine Ablesung vor, während und nach der Bestrahlung der Thermosäule durch eine bestimmte aus dem Prisma austretende Strahlengattung vorgenommen.

Ein Beispiel mag diesen Gang der Beobachtung erläutern. Die Thermosäule wurde in das Roth des Spectrums eingestellt, sodann die durch den ersten Spalt eintretenden Sonnenstrahlen durch einen Schirm von Pappendeckel aufgefangen, also die Thermosäule der Strahlung entzogen.

Nachdem nun der Commutator geschlossen worden war, stellte sich die Nadel des Multiplicators auf

$+ 3°,5$

ein. Nun wurde der Schirm entfernt welcher die Strahlen von dem Prisma abhielt, so dafs die Thermosäule von rothen Strahlen getroffen wurde; die Nadel des Multiplicators stellte sich auf

$- 7°$

ein. Nachdem die einfallenden Strahlen wieder aufgefangen worden, die Thermosäule also abermals der Strahlung entzogen worden war, ging die Nadel des Multiplicators wieder auf

$+ 3°,5$

zurück. Daraus folgt aber, dafs die Bestrahlung der Thermosäule durch die rothen Strahlen in diesem Falle eine Ablenkung von 10,5° hervorbrachte.

Der Commutator wurde nun umgekehrt und die Beobachtung in gleicher Weise wiederholt und nun ergab sich für die Bestrahlung der Thermosäule durch die rothen Strahlen eine Ablenkung von 9°,5. Im Mittel entspricht also der thermischen Wirkung, welche die rothen auf die Thermosäule fallenden Strahlen hervorbringen, eine Ablenkung der Multiplicatornadel von 10 Graden.

In der folgenden Tabelle sind nun die auf diesem Wege für die verschiedenen Stellen des Spectrums erhaltenen Mittelwerthe der thermischen Effecte zusammengestellt.

| | |
|---|---|
| Gränze von Indigo und Violett | 2° |
| Mitten im Blau | 4 |
| Mitten im Gelb | 7 |
| Mitten im Roth | 10 |
| 1‴ über die rothe Gränze hinaus | 12 |
| 2‴ » » » » » | 11 |
| 4‴ » » » » » | 7 |
| 6‴ » » » » » | 2 |

Nach diesen Beobachtungen liegt also in dem Spectrum unseres Crownglasprismas das Maximum der Wärme noch über die rothe Gränze hinaus, während Franz das ther-

mische Maximum für sein Flintglasprisma im Roth selbst fand. Diese Abweichung läfst sich aber leicht erklären. Der Weg, den die Strahlen innerhalb des Franz'schen Prismas zurückzulegen hatten, betrug ungefähr 18 Millim., während ich die Spalte in der Stanniolbelegung so angebracht hatte, dafs der Weg, welchen die Strahlen im Glas zu durchlaufen hatten, nur $10^{mm}$ betrug. Da nun aber das Glas auf die dunklen Wärmestrahlen absorbirend wirkt, so wird das thermische Maximum offenbar gegen das Roth hinverschoben, wenn die Dicke der zu durchwandernden Glasschicht zunimmt.

Nach den obigen Zahlenangaben ist nun die thermische Intensitätscurve *RabS* in Fig. 1 auf Taf. III. für das Spectrum eines Glasprismas construirt. Man übersieht aus derselben, dafs die thermische Verlängerung des Spectrums über das Roth hinaus noch einen Raum einnimmt, welcher nahezu eben so lang ist als das ganze sichtbare Spectrum, welches in unserer Figur durch eine Klammer bezeichnet ist. Für diesen sichtbaren Theil des Spectrums ist auch, der bessern Orientirung wegen, die Lage der wichtigsten Fraunhofer'schen Linien bezeichnet.

Nach den Beobachtungen von Franz ist der dunkle Theil des Wärmespectrums ungefähr eben so grofs, wie ich ihn gefunden habe, wie denn überhaupt jene Beobachtungen mit den meinigen wenn auch nicht ganz übereinstimmen, doch keine wesentlichen Abweichungen zeigen. Ich hielt es deshalb auch für unnöthig eine zweite Versuchsreihe mit dem Glasprisma anzustellen und ging alsbald zu den Versuchen mit dem Steinsalzprisma über.

Dieses Prisma war ein gleichseitiges; jede Seite war $36^{mm}$ lang, die Höhe des Prismas betrug $44^{mm}$. Da man auf dieses Prisma nicht ein Stanniolblatt aufkleben konnte, ohne die Eintrittsfläche zu verderben, so wurde das Stanniolblatt durch eine Platte von Messingblech ersetzt, in welcher ein Spalt von $3^{mm}$ Breite angebracht war, und welcher dicht vor die Eintrittsfläche des Steinsalzprismas aufgestellt wurde.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate zweier

Versuchsreihen zusammengestellt, von denen jede ganz in der Weise ausgeführt wurde, wie die oben besprochene Versuchsreihe mit dem Glasprisma

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Violettes Ende | 0,5° | — |
| Im Blau | 3,0 | 2,0° |
| Im Gelb | 5,5 | 4,8 |
| Im Roth | 7,3 | 6,0 |
| 1''' i. D. | 9,7 | 8,3 |
| 3''' i. D. | 11,5 | 9,7 |
| 4''' i. D. | 10,5 | 7,5 |
| 6''' i. D. | 1,0 | 1,2 |

Nehmen wir aus den beiden nebeneinander stehenden Zahlen das Mittel, multipliciren wir dasselbe mit einem Factor, welcher für Roth das Product 10 giebt, so kommt

| | |
|---|---|
| Im Blau | 3,7 |
| Im Gelb | 7,9 |
| Im Roth | 10,0 |
| 1''' i. D. | 13,2 |
| 3''' i. D. | 15,9 |
| 4''' i. D. | 13,2 |
| 6''' i. D. | 1,7 |

Dafs die Ausschläge für den sichtbaren Theil des Spectrums bei den Versuchen mit dem Steinsalzprisma geringer ausfielen als bei denen mit dem Glasprisma, hat offenbar nur darin seinen Grund, dafs die Flächen des Steinsalzes doch nicht ganz so vollkommen geschliffen und polirt werden können als die des Glases, und ferner darin, dafs in einer Partie des Steinsalzprimas eine schwache Trübung vorhanden war.

Diese Zahlen stimmen nun freilich selbst innerhalb des sichtbaren Spectrums nicht ganz mit denen für Glas erhaltenen überein, allein die gewifs nur von Beobachtungsfehlern herrührenden Differenzen sind nicht der Art, dafs man wegen ihrer die Identität der thermischen Intensitätscurve für das Glas und Steinsalzprisma innerhalb des sichtbaren Theils des Spectrums in Zweifel ziehen dürfte. (Von einer

Berücksichtigung der Unterschiede der partiellen Dispersion von Glas und Steinsalz kann natürlich hier keine Rede seyn.) Ueber die rothe Gränze des sichtbaren Spectrums hinaus gehen aber die beiden Intensitätscurven bedeutend auseinander, wie man Fig. 1 Taf. III sieht, in welcher die Curve *RacS* dem Spectrum des Steinsalzprismas entspricht.

In diesem Spectrum liegt also das thermische Maximum noch weiter vom Roth ab, als beim Spectrum des Glasprismas und zwar ist der Abstand dieses Maximums von der Gränze des Roth übereinstimmend mit Melloni's Versuchen ungefähr ebenso grofs wie der Abstand des Uebergangs von Grün in Blau von der rothen Gränze des Spectrums.

Die dunkle thermische Verlängerung des Spectrums ist diesen Versuchen zu Folge für Steinsalz nicht gröfser als für Glas.

Da nun das Steinsalz die Wärmestrahlen aller Art gleich gut durchläfst, so stellte uns die Curve *RacS* die wahre Vertheilung der Wärme in einem nicht durch partielle Absorption alterirten Brechungsspectrum dar.

### Bestimmung des Brechungsexponenten und der Wellenlänge der äufsersten dunklen Wärmestrahlen des Sonnenspectrums.

Durch die obigen Versuche ist dargethan, dafs die dunklen Wärmestrahlen, welche im Sonnenspectrum enthalten sind, noch weit über die rothe Gränze des sichtbaren Spectrums hinausgehen, und zwar so, dafs die Fraunhofer'sche Linie *B* (für ein Crownglasspectrum) ungefähr in der Mitte liegt zwischen dem violetten Ende des Spectrums und den äufsersten dunklen Wärmestrahlen desselben (Fig. 1 Taf. III). Da nun für Crownglas der Brechungsexponent für *H* ungefähr 1,546, für *B* ungefähr 1,526 ist, so ergiebt sich, dafs der Brechungsexponent der äufsersten dunklen Wärmestrahlen des Sonnenspectrums ungefähr 1,506 ist.

Was nun die Bestimmung der Wellenlänge der dunklen Wärmestrahlen des Sonnenspectrums betrifft, so kann man

begreiflicherweise die Methoden nicht in Anwendung bringen, welche zur Bestimmung der Wellenlänge der verschiedenfarbigen Lichtstrahlen angewandt worden sind, sondern man mufs die Wellenlänge der verschiedenfarbigen Lichtstrahlen als bekannt voraussetzend, nach dem Zusammenhange zwischen Brechungsexponent und Wellenlänge aus dem Brechungsexponent der äufsersten dunklen Wärmestrahlen auf ihre Wellenlänge schliefsen.

Mit Cauchy's Dispersionsformel, welche den Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Brechungsexponent darstellen soll, scheinen die Resultate meiner Versuche in Widerspruch zu stehen. Ich behalte mir vor, diesen Gegenstand später ausführlicher zu erörtern.

Ich versuche nun den Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Brechungsexponent durch eine empirische Formel darzustellen. Bezeichnen wir die Wellenlänge mit $w$, den Brechungsexponenten mit $e$, so können wir setzen

$$w = a + be + ce^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad 1)$$

Setzen wir in diese Gleichung der Reihe nach drei zusammengehörige Werthe von $w$ und $e$, nämlich: der Fraunhofer'schen Linie $B$ entsprechend,

$$w = 690 \quad e = 1{,}526$$

dann der Fraunhofer'schen Linie $F$ entsprechend

$$w = 485 \quad e = 1{,}536$$

und endlich der Fraunhofer'schen Linie $H$ entsprechend

$$w = 396 \quad e = 1{,}546$$

(indem man, um die vielen Decimalstellen zu vermeiden, die wahren Werthe von $w$ mit 1000000 multiplicirt) so erhalten wir drei Gleichungen, aus denen sich folgende Werthe von $a$, $b$ und $c$ ergeben:

$$a = 1391460$$
$$b = -1796460$$
$$c = 580000.$$

Setzen wir diese Zahlenwerthe in Gleich. 1), so kommt

$$w = 1391460 - 1796460\, e + 580000\, e^2 \; . \; . \; . \; 2)$$

Aus dieser Gleichung ergiebt sich endlich für die Wellenlänge der äufsersten Wärmestrahlen des Sonnenspectrums,

wenn wir für $e$ den Brechungsexponent derselben, nämlich $e = 1{,}506$ substituiren; man findet alsdann

$$w = 1770$$

oder vielmehr

$$w = 0{,}00177$$

wenn man den aus Gleichung (2) berechneten Werth mit 1000000 dividirt.

Leichter und übersichtlicher gelangt man zu demselben Resultat auf geometrisch-graphischem Wege. In Fig. 2 Taf. III repräsentirt die Linie *RS* das durch ein Crownglasprisma hervorgebrachte Sonnenspectrum und zwar in gleicher Ausdehnung wie in Fig. 1 Taf. III. In den Punkten *H*, *G*, *F*, *D* und *B*, welche den gleichnamigen an diese Stellen fallenden Fraunhofer'schen Linien entsprechen, sind Perpendikel errichtet und deren Länge der Wellenlänge proportional aufgetragen, und zwar auf die Weise, dafs eine Höhendifferenz von 5 Millim. einem Unterschied der Wellenlänge von $0{,}0001^{mm}$ entspricht. Die über die Gipfelpunkte der Perpendikel in *H*, *G*, *F*, *D* und *B* gezogene Curve *ab* stellt nun das Gesetz dar, nach welchem die Wellenlänge vom Brechungsexponenten im Crownglase abhängt.

Die Curve *ab* ist aber nun über *b* hinaus in der Weise verlängert, dafs der Verlauf der Verlängerung *bc* sich möglichst gut an den Verlauf des durch Beobachtungen bestimmten Curvenstücks *ab* anschliefst oder mit anderen Worten das Gesetz, nach welchem Wellenlänge und Brechungsexponent innerhalb des sichtbaren Theils des Spectrums zusammenhängen, ist auf graphischem Wege auch auf die ultrarothen dunklen Wärmestrahlen übertragen worden.

Errichtet man nun in *S*, d. h. in dem Punkt, welcher den äufsersten Gränzen der dunklen Wärmestrahlen des Sonnenspectrums entspricht, ein Perpendikel, so trifft dasselbe unsere Curve in einem Punkte c, dessen Höhe über der Abscissenlinie *RS* einer Wellenlänge 0,0019 entspricht, d. h. die Wellenlänge der äufsersten dunklen Wärmestrahlen des Sonnenspectrums ist

0,0019 Millim.

Wir können diesen Werth natürlich nicht als einen genauen, sondern nur als einen angenäherten bezeichnen, da die Erweiterung eines jeden empirischen Gesetzes über die Gränzen der Beobachtungen hinaus, aus welchen es abgeleitet wurde, nie auf große Genauigkeit Anspruch machen kann, mag diese Erweiterung nun auf algebraischem, oder wie es hier geschehen ist, auf geometrisch-graphischem Wege ausgeführt worden seyn.

Als Mittel aus dem durch Rechnung gefundenen Werth 0,00177 und dem auf geometrisch-graphischem Wege ermittelten Werthe 0,0019 ergiebt sich

$$w = 0{,}00183 \text{ Millim.}$$

als Wellenlänge der äußersten dunklen Strahlen des Sonnenspectrums.

Die Wellenlänge der alleräußersten fluorescirenden Strahlen, welche im Sonnenlicht enthalten sind, ist nach Esselbach's Untersuchungen 0,0003 Millim. (siehe mein Lehrbuch der Physik 5. Aufl. Bd. I S. 698; Pogg. Ann. XCVIII, S. 513). Der nächst niederen Octave dieser allerbrechbarsten Strahlen kommt die Wellenlänge $0{,}0006^{mm}$ zu, welche, wie man aus Fig. 2 Taf. III ersieht, nahezu dem Fraunhofer'schen Streifen *D* im Orange entspricht.

Die zweit niedere Octave der allerbrechbarsten Strahlen mit der Wellenlänge $0{,}0012^{mm}$ fällt bereits mitten in die dunklen Wärmestrahlen des Sonnenspectrums, die dritt niedere Octave mit der Wellenlänge 0,0024 fällt aber noch über die der geringsten Brechbarkeit entsprechende Gränze *S* des Sonnenspectrums hinaus. *Im Ganzen umfaßt also das Sonnenspectrum etwas über* $2\frac{1}{2}$ *Octaven,* d. h. Strahlen von der Wellenlänge von 0,0003 bis zur Wellenlänge von 0,0018 Millim.

### Vertheilung der Wärme im Diffractionsspectrum.

Es ist bekannt, daß die Farben in einem Gitterspectrum ganz anders vertheilt sind als in einem prismatischen Spectrum; es läßt sich also voraus sehen, daß die Intensitätscurve der Wärme für ein Gitterspectrum eine ganz andere

Gestalt haben wird, als die in Fig. 1 Taf. III verzeichnete, welche sich auf ein prismatisches Spectrum bezieht.

Die ersten Versuche über die Wärme im Diffractionsspectrum hat meines Wissens Draper angestellt (*Philosophical Magazine* 1857, *Vol. XIII. pag.* 153), welcher mit einem durch Reflexion erhaltenen Gitterspectrum experimentirte. Die Art, wie er seine Versuche anstellte, ist höchst unvollständig beschrieben und über die Gröfse der Effecte, welche er am Multiplicator erzielt hat, giebt er nicht die mindeste Auskunft; er behauptet nur, das Maximum der Erwärmung im Gelb gefunden zu haben. Wenn auch, wie er selbst sagt, seine Resultate »*imperfect and incomplete*« waren, so wäre doch immerhin eine genauere Beschreibung der angewandten Apparate, der Anordnung des Versuchs und seiner Ergebnisse für den Physiker von Interesse gewesen.

Wenn ich es recht verstanden habe, so wendet Draper als Thermosäule ein einziges thermo-elektrisches Element an; es ist also auch nicht zu verwundern, wenn die thermischen Wirkungen, welche er beobachtete, wie er selbst zugiebt, sehr gering waren; ja ich kann nach meinen Erfahrungen kaum begreifen wie er mehr als Spuren jener Wirkungen beobachten konnte.

Im Besitz eines ausgezeichneten Rusgitters, dem ähnlich mit welchem Eisenlohr (Pogg. Ann. Bd. XCVIII S. 354) experimentirte, und welches ich gleichfalls der freundschaftlichen Güte des Hrn. Prof. Schwerd verdanke, stellte ich Versuche über die strahlende Wärme im Diffractionsspectrum an, fand aber, obgleich ich eine lineare Thermosäule von 15 Paaren anwandte, die thermischen Effecte so gering, dafs ich die Hoffnung aufgab auf diesem Wege einigermafsen brauchbare Resultate zu erzielen; denn merkliche Ausschläge des Multiplicators erfolgten erst, wenn ich die Thermosäule dem Gitter bis auf einen Abstand näherte, für welchen die Spectra so unrein waren, dafs das erste vollkommen in das zweite überging.

Die geringe Erwärmung im Diffractionsspectrum ist leicht

erklärlich. Bei Vermeidung einer Linse darf man höchstens einen $2^{mm}$ breiten Theil des Gitters in Anwendung bringen, wenn man noch einigermafsen reine Spectra erhalten will. Als ich nun die etwas über $2^{mm}$ breite lineare Thermosäule an die Stelle des Gitters setzte, war die Totalwirkung, welche das direct auf die Thermosäule fallende Strahlenbündel am Multiplicator hervorbrachte, eine Ablenkung von 30°. Wenn nun dieselbe Strahlenmenge auf einen $2^{mm}$ breiten Theil des Gitters fällt, so wird ungefähr die Hälfte aller Strahlen durch die undurchsichtigen Partien des Gitters aufgefangen, es bleibt also noch eine thermische Totalwirkung von 15° übrig. Diese Wärme vertheilt sich aber auf eine ganze Reihe von Spectren. Nehmen wir das Mittelbild mitgerechnet nur 7 an, so bleiben, wenn man von allen andern Verlüsten abstrahirt, für die thermische Gesammtwirkung eines einzelnen Beugungsspectrums kaum noch 2° übrig. Wenn aber die Gesammtwirkung eines solchen Spectrums nur 2° ist, so kann man in den einzelnen Theilen desselben unmöglich namhafte Wärmeeffecte erwarten.

Obgleich die experimentalen Hülfsmittel zu diesem Zweck bis jetzt noch nicht so weit vervollkommnet sind, dafs man den Verlauf der Wärmecurve im Diffractionsspectrum aus directen Versuchen ableiten kann, ist es doch möglich auf indirectem Wege dieses Ziel zu erreichen; es läfst sich nämlich der Verlauf der Wärmecurve im Diffractionsspectrum aus dem Verlauf der für das Brechungsspectrum ermittelten Wärmecurve Fig. 1 Taf. III und zwar am einfachsten auf folgende Weise ableiten.

Denken wir uns in Fig. 2 Taf. III von den Punkten, in welchen die horizontalen Linien die Curve *abc* treffen, Perpendikel auf die Linie *RS* gefällt, so wird durch diese Perpendikel die ganze Länge des Spectrums in 15 Abtheilungen getheilt, deren jede einer Differenz der Wellenlänge von 0,0001 Millim. entspricht, d. h. von der Linken zur Rechten fortschreitend entspricht jeder folgenden Verticalen eine um 0,0001 Millim. gröfsere Wellenlänge. Fig. 3 Taf. III stellt

nun die Wärme-Intensitäts-Curve des Brechungsspectrums sammt diesen Verticalen dar.

Soll nun ein Diffractionsspectrum von gleicher Breite *HS* wie das Brechungsspectrum Fig. 3 Taf. III in 15 Theile getheilt werden, deren jeder einer Zunahme der Wellenlänge von 0,0001 Millim. entspricht, so ist die ganze Länge *HS* in 15 *gleiche* Theile zu theilen, wie dieſs in Fig. 4 Taf. III geschehen ist. Die entsprechenden Abtheilungen des Brechungs- und Beugungsspectrums sind demnach von ungleicher Breite; dieselbe Strahlenmenge ist in dem einen auf eine gröſsere oder kleinere Strecke vertheilt als im andern, weshalb denn auch für entsprechende Stellen beider Spectra die Erwärmung ungleich ausfallen muſs.

Die Strecke vom Violett bis gegen die Gränze von Blau und Grün hin zwischen den Verticalen 0,0004 und 0,0005 nimmt im prismatischen Spectrum Fig. 3 Taf. III eine Breite von 22, im Gitterspectrum nur eine Breite von 6$^{mm}$ ein. Im Gitterspectrum sind also die violetten, indigofarbenen und blauen Strahlen auf $\frac{3}{11}$ des Raumes zusammengedrängt, welchen sie im prismatischen Spectrum einnehmen; die Intensität der Erwärmung muſs also für die fragliche Stelle im Diffractionsspectrum auch $\frac{11}{3}$ mal gröſser seyn als für das Refractionsspectrum Fig. 3 Taf. III, und deshalb ist die Ordinate in der Mitte zwischen den Verticalen 0,0004 und 0,0005 in Fig. 4 Taf. III auch $\frac{11}{3}$ mal gröſser gemacht als die Höhe der Ordinate in der Mitte zwischen 0,0004 und 0,0005 in Fig, 3 Taf. III.

Die Abtheilung zwischen den Verticalen 0,0005 und 0,0006 (vorzugsweise Grün und Gelb enthaltend) ist in Fig. 3 12 Millim., in Fig. 4 6 Millim., also nur halb so breit. Da nun die Ordinate in der Mitte zwischen 0,0005 und 0,0006 für Fig. 3 16 Millim. hoch ist, so muſs man die entsprechende Ordinate in Fig. 4 doppelt so hoch, also 32 Millm. hoch machen, wenn sie der hier stattfindenden Erwärmung proportional seyn soll.

In derselben Weise fortfahrend sind nun Punkte bestimmt worden, über welche man die Intensitätscurve Fig. 4

gezogen hat, indem man nämlich die Mitte einer jeden Abtheilung in Fig. 4 um so vielmal höher oder niedriger machte als die entsprechende Ordinate in Fig. 3, als die Breite der Abtheilung in Fig. 4 kleiner oder gröfser ist als die Breite der entsprechenden Abtheilung in Fig. 3.

Wenn auch die Curve Fig. 4 auf grofse Genauigkeit keinen Anspruch machen kann, so stellt sie im Wesentlichen die Vertheilung der Wärme im Diffractionsspectrum doch richtig dar. Dadurch wird nun allerdings bestätigt, dafs im Diffractionsspectrum das Maximum der Erwärmung in das Gelb fällt, wie Draper behauptet hat, aber es folgt daraus durchaus nicht, »*that the distribution of heat corresponds to the distribution of light,*« wie Draper meint, welcher zu glauben scheint, dafs vom Gelb aus die Intensität der Wärme wie die des Lichtes in gleicher Weise gegen die violette und rothe Gränze des sichtbaren Spectrums hin abnimmt, und welcher somit den dunklen Theil des Wärmespectrums ganz ignorirt.

Da die Intensitätscurve des Lichtes im Brechungsspectrum so durchaus vom Verlauf der Wärmecurve abweicht, so können beide Curven für das Diffractionsspectrum nicht zusammenfallen, wenn auch die Intensitätsmaxima für Licht und Wärme im Diffractionsspectrum einander ungleich näher liegen als im Refractionsspectrum.

Aus Fig. 4 Taf. III ersehen wir, dafs die dunklen Wärmestrahlen im Diffractionsspectrum einen Raum einnehmen, welcher ungefähr $3\frac{1}{2}$ mal so breit ist als das ganze sichtbare Spectrum. In dem durch ein Gitter gebildeten Diffractionsbilde (Vergl. mein Lehrbuch der Physik 5. Aufl. Bd. I S. 622 Fig. 699) reicht demnach der dunkle Theil des ersten Wärmespectrums auf jeder Seite bis zum Violett des dritten Lichtspectrums also von $R$ bis $V''$. Es ist also fast das ganze zweite Lichtspectrum noch durch die dunklen Wärmestrahlen des ersten Spectrums überdeckt, ein Umstand, welcher es, ganz abgesehen von sonstigen Schwierigkeiten, unmöglich macht direct die Intensitätscurve eines einzelnen Diffractionsspectrums isolirt zu verfolgen.

## II. *Ueber die Aenderungen, welche die Modification des mittleren Volums einiger Salzlösungen durch Aenderungen der Temperatur erleidet;* von P. Kremers.

---

Die nachfolgende Untersuchung reiht sich unmittelbar an eine frühere (Bd. 100, S. 394) an und wurde auch im Wesentlichen wie jene durchgeführt. Nur hin und wieder wurden einzelne Aenderungen getroffen und sind auch nur diese im Folgenden angeführt, wogegen hinsichtlich des Uebrigen auf die frühere Arbeit verwiesen wird.

Da der früher benutzte Ausdehnungsapparat defect geworden war, so wurde für die folgende Untersuchung ein ganz neuer Apparat hergestellt, welcher sowohl hinsichtlich der Form genau mit dem früher beschriebenen übereinstimmt, als auch wenigstens annähernd dessen Dimensionen hat [1]). Die beiden Capillarröhren waren, soweit sie getheilt, vollständig cylindrisch [2]). Die Theilstriche waren äufserst fein und mit Flufssäure geätzt; ihr Abstand betrug nur die Hälfte der früheren, also nur 0,6$^{mm}$, wovon ganz bequem noch der vierte Theil geschätzt werden konnte. Auch dieser Apparat war, wie die früheren, von Hrn. Heinr. Geifsler in Bonn angefertigt, mit Quecksilber gefüllt und ausgekocht worden.

Bei 11° C. enthielten die beiden Röhren die hiernächst folgenden Gewichte Quecksilber:

Röhre *a*.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 510,5 Theilstriche wogen | 4,4974 Grm., | also 1 Theilstrich | = | 0,0088810 |
| 393,25 » » | 3,4658 » | » » » | = | 0,008813 |
| | | Mittel | = | 0,0088115 |

1) Das cylindrische Gefäfs sowohl als auch die Röhren waren aus ein und derselben Glasmasse gezogen.

2) Nur die Röhre *b* war, wie man aus den nachfolgenden Zahlen ersehen wird, in ihrer Mitte um ein Minimum weiter als an ihren beiden Enden. Die dadurch verursachten Fehler berechneten sich indefs als so gering, dafs sie füglich vernachlässigt werden konnten.

Röhre *b*.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 412 Theilstriche | wogen | 2,9478 Grm., | also 1 Theilstrich | = | 0,007155 |
| 391,5 » | » | 2,8025 » | » » » | = | 0,007158 |
| 352,75 » | » | 2,5256 » | » » » | = | 0,007160 |

Für die Röhre *b* wurde als Mittel genommen der Werth 0,007158. Bei derselben Temperatur enthielt der Apparat bis zu den Theilstrichen 130,5 (*a*) und 128,5 (*b*) an Quecksilber 169,3482 Grm.

Bei 100°,4 C. stand das Quecksilber bei den Theilstrichen 279,5 (*a*) und 273,5 (*b*).

Aus diesen Beobachtungen berechnet sich die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers für 1° C. zu 0,00015527. Subtrahirt man diesen Werth von der wirklichen Ausdehnung des Quecksilbers 0,00018153, wie sie Regnault fand, so erhält man für den Ausdehnungscoëfficienten des Glases den Werth 0,00002626.

Die zu untersuchenden Salzlösungen wurden wie früher in einem kleinen enghalsigen Kölbchen bis zum Kochen erhitzt und darauf noch während fünf Minuten in lebhaftem Sieden erhalten.

Das Thermometer, welches die Temperatur 19°,5 C. angab, war das frühere; für die höheren Temperaturen hatte mir Hr. Geifsler ein neues Thermometer angefertigt, welches in Fünftel-Grade eingetheilt ist. Die Capillarröhre dieses Instruments ist zwischen 0 und 100° vollständig cylindrisch und, mit dem Normalthermometer des Hrn. Geifsler verglichen, zeigt es keine merklichen Unterschiede. Anfänglich zeigte dieses Thermometer keine Depression des Nullpunktes, wenn es den Dämpfen des siedenden Wassers ausgesetzt wurde; erst nachdem es vielleicht einen Monat hindurch tagtäglich gebraucht war, trat diese Aenderung ein, doch betrug sie selbst dann nicht mehr als 0°,1 C. Auf diesen Umstand wurde so viel als möglich Rücksicht genommen.

Die hiernächst untersuchten Salzlösungen sind dieselben, welche schon früher (Bd. 104, S. 133) hinsichtlich ihrer relativen Räume untersucht wurden und wird daher, was Dar-

stellung und Reinigung anlangt, auf jene Abhandlung verwiesen.

Nachdem die Salzlösungen hinsichtlich ihrer Ausdehnung untersucht waren, wurde ihr spec. Gewicht bei 19°,5 C. bestimmt, das des luftfreien Wassers bei derselben Temperatur als Einheit gesetzt. Aus den spec. Gewichten wurde alsdann mit Zugrundlegung der früheren Bestimmungen der Gehalt an wasserfreien Salzatomen durch graphische Interpolation abgeleitet. Die Bestimmung der spec. Gewichte konnte mit dem früher (Bd. 95, S. 116) beschriebenen Apparate ausgeführt werden. Da indeſs mit jenem Apparate nur bei einer Luftwärme von weniger als 19°,5 gearbeitet werden konnte, so wurde bei den folgenden Bestimmungen der durch beistehende Zeichnung dargestellte ganz einfache Apparat benutzt. Die beiden an ihren Enden durch aufgeschliffene Hütchen verschlieſsbare Capillarröhren sind in ihren oberen Theilen cylindrisch, gleich weit und in gleiche Theile eingetheilt. Das Volum dieses Apparates war nur um etwas kleiner als das des Ausdehnungsapparates. Das Umfüllen erforderte nur wenige Minuten und wurde dazu ein engmündiges cylindrisches Gefäſs benutzt, so daſs bei dieser Operation eine etwaige Aenderung des Concentrationsgrades nicht zu befürchten war.

Es folgt hiernächst eine Zusammenstellung der unmittelbaren Beobachtungen:

Lösungen von Chlorstrontium.

1. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,3835 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 45,2 Atome SrCl enthielt.

| Temp. | t | t' | Temp. | t | t' |
|---|---|---|---|---|---|
| 19°,5 C. | 66,0 | 30,0 | 79°,9 | 551,0 | 330,5 |
| 30 ,9 | 185,75 | 130,0 | [illegible] | [illegible] | 654,0 |
| 50 ,5 | 236,0 | 216,9 | | | |

2. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,3014 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 50,0 Atome SrCl enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 31,0 | 23,5 | 60° | 276,0 | 270,5 |
| 19 ,5 | 101,5 | 93,5 | 80 | 376,0 | 372,5 |
| 40 ,2 | 186,0 | 179,0 | 100,2 | 487,5 | 484,5 |

3. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,2059 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 32,6 Atome SrCl enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 28,5 | 17,5 | 60°,1 | 258,0 | 252,75 |
| 19 ,5 | 88,0 | 79,0 | 80 ,2 | 361,5 | 360,5 |
| 40 | 167,0 | 159,25 | 100 ,0 | 476,25 | 480,0 |

4. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,1046 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 16,0 Atome SrCl enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 36,75 | 26,5 | 60°,1 | 238,0 | 238,5 |
| 19 ,5 | 75,5 | 73,0 | 80 ,1 | 347,0 | 352,0 |
| 40 ,1 | 147,5 | 145,0 | 99 ,9 | 471,0 | 484,0 |

**Lösungen von Chlorcalcium.**

1. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,0852 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 20,2 Atome CaCl enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 52,5 | 63,75 | 60°,1 | 253,5 | 269,5 |
| 19 ,5 | 94,75 | 108,0 | 80 ,1 | 359,5 | 378,5 |
| 40 ,1 | 165,0 | 179,0 | 99 ,9 | 481,0 | 504,0 |

2. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,1652 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 41,2 Atome CaCl enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 56,0 | 44,0 | 60° | 276,5 | 278,0 |
| 19 ,5 | 115,0 | 107,0 | 80 | 372,5 | 383,0 |
| 40 [1]) | 191,5 | 187,0 | 99,5 | 475,5 | 498,0 |

1) Die Rührvorrichtung war soweit verbessert, daſs fortan immer bei den Temperaturen 40, 60 und 80° beobachtet werden konnte.

Nach diesem Versuche zeigte der Apparat einen kleinen Rifs im Cylinder. Mit einer feinen Stichflamme wurde dieser wieder verschmolzen, wobei indefs der Cylinder an der Löthstelle sich etwas zusammenschnürte. Der Apparat fafste jetzt bei 11° C. bis zu dem Theilstriche 0 in jeder der beiden Capillarröhren 167,0270 Grm. Quecksilber. Als Ausdehnungscoëfficient des Glases wurde wieder der obengenannte angenommen.

Mit diesem Apparate wurden folgende Beobachtungen gemacht:

3. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,2447 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 65,0 Atome CaC' enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 74,0 | 46,25 | 60° | 312,0 | 299,5 |
| 19 ,5 | 146,0 | 120,5 | 80 | 405,0 | 400,0 |
| 40 | 226,5 | 207,0 | 99,7 | 501,0 | 507,0 |

4. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,3094 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 86,5 Atome Ca C'' enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 38,5 | 34,5 | 60° | 296,0 | 299,0 |
| 19 ,5 | 119,0 | 117,0 | 80 | 390,5 | 395,5 |
| 40 | 207,0 | 207,0 | 100 | 489,0 | 498,5 |

Nach diesem Versuche zeigte der Apparat wieder einen Rifs im Cylinder. Der bisherige Cylinder wurde darauf durch einen neuen ersetzt, welcher aus ganz anderem Glase angefertigt war, einem grünen Glase nämlich, welches Hr. Geifsler mir besonders empfahl, weil es weniger rissig ist und auch leicht mit andern Gläsern sich verschmelzen läfst. Dieser Apparat wurde darauf wieder mit Quecksilber gefüllt und ausgekocht.

Bei 11° C. enthielt der Apparat bis zu den Theilstrichen 75,75 (*a*) und 73,0 (*b*) an Quecksilber 166,9360 Grm.

Bei 100°,1 C. stand das Quecksilber bei den Theilstrichen 212,25 (*a*) und 224,25 (*b*). Aus diesen Beobachtun-

gen berechnet sich die wirkliche Ausdehnung des Glases für 1° C. zu 0,00002788.

Dadurch dafs der Cylinder einen andern Ausdehnungscoëfficienten hat, als die beiden Capillarröhren, sind die unmittelbaren Beobachtungen allerdings mit einem kleinen Fehler behaftet, doch wird dieser durch Einführung des mittleren Ausdehnungscoëfficienten wieder compensirt. Sofern nämlich der Apparat die wirkliche Ausdehnung des Quecksilbers richtig berechnen läfst, gilt diefs natürlich auch von allen andern Flüssigkeiten.

Mit diesem Apparate wurden folgende Beobachtungen gemacht.

5. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,3760 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 111,6 Atome Ca Cl enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 19°,5 C. | 138,75 | 108,5 | 80° | 406,5 | 408,0 |
| 40 | 228,0 | 207,5 | 100 | 500,0 | 513,5 |
| 60 | 316,0 | 306,0 | | | |

Nach diesem Versuche zeigte der Apparat wieder einen Rifs im obern Theile des Cylinders, wo nämlich die in den untern Theil des Cylinders hinunter reichende Capillarröhre mittelst eines Wulstes eingeschmolzen war, ohne Zweifel wohl nur die Folge einer mangelhaften Abkühlung. Es wurde daher aus demselben grünen Glase ein neuer Cylinder angefertigt und an der Stelle, wo die betreffende Capillarröhre eingeschmolzen war, sehr sorgfältig gekühlt. Dieser Apparat wurde darauf wieder mit Quecksilber gefüllt und ausgekocht.

Bei 11° C. enthielt der Apparat bis zu den Theilstrichen 190,75 (*a*) und 184,5 (*b*) an Quecksilber 168,9267 Grm. Bei 99°,6 C. stand das Quecksilber bei den Theilstrichen 333,0 (*a*) und 331,0 (*b*). Aus diesen Beobachtungen berechnet sich der Ausdehnungscoëfficient des Glases für 1° C. zu 0,00002772.

Mit diesem Apparate wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Lösungen von Chlorcadmium.

1. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,5000 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 78,2 Atome Cd Cl enthielt.

| Temp. | a | b | Temp. | a | b |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 109,25 | 61,75 | 40° | 292,25 | 266,0 |
| 19,5 | 190,0 | 150,0 | 60 | 408,5 | 397,0 |

Hierauf wurde von der Salzlösung soviel entfernt, daſs auch die Volumina bei den höhern Temperaturen konnten beobachtet werden. Da dieſs bei den folgenden Salzlösungen noch öfter nöthig war, so ist, um Wiederholungen zu vermeiden, dieſs durch einen horizontalen Strich angedeutet.

| Temp. | a | b | Temp. | a | b |
|---|---|---|---|---|---|
| 60° C. | 199,0 | 191,0 | 99°,9 | 465,0 | 497,0 |
| 80 | 329,5 | 335,0 | | | |

2. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,4040 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 60,7 Atome Cd Cl enthielt.

| Temp. | a | b | Temp. | a | b |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 113,75 | 83,5 | 40° | 289,5 | 271,0 |
| 19,5 | 190,0 | 162,5 | 60 | 405,0 | 396,0 |

---

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 40° | 98,0 | 93,0 | 100 | 490,0 | 506,5 |
| 80 | 347,0 | 350,0 | | | |

3. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,2690 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 38,4 Atome Cd Cl enthielt.

| Temp. | a | b | Temp. | a | b |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 118,5 | 110,0 | 40° | 271,5 | 267,25 |
| 19,5 | 180,5 | 173,5 | | | |

---

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 19,5 | 24,0 | 10,0 | 80 | 353,0 | 348,0 |
| 60 | 223,5 | 215,0 | 99,9 | 497,0 | 501,0 |

4. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,1402 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 19,2 Atome Cd Cl enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 48,0 | 58,5 | 60 | 268,25 | 278,0 |
| 19, 5 | 90,0 | 100,5 | 80 | 395,0 | 402,0 |
| 40 | 166,5 | 176,75 | | | |
| 19°,5 C. | 43,5 | 44,0 | 99,9 | 485,0 | 500,0 |

5. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,7266 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 124,8 Atome Cd Cl enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 C. | 55,5 | 59,0 | 40° | 259,0 | 264,0 |
| 19°,5 | 147,0 | 150,0 | | | |

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 40° | 105,0 | 93,0 | 80° | 362,0 | 354,25 |
| 60 C. | 226,25 | 218,0 | 100,3 | 505,0 | 508,5 |

### Lösungen von Chlorzink.

1. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,1275 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 23,7 Atome Zn Cl enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 20,0 | 48,0 | 40° | 191,25 | 212,0 |
| 19, 5 | 89,0 | 114,25 | 60 | 317,0 | 330,25 |
| 40 | 73,0 | 90,0 | 100,2 | 504,0 | 504,0 |
| 80 | 342,0 | 344,75 | | | |

2. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,2466 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 51,2 Atome Zn Cl enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 46,25 | 63,25 | 40° | 263,5 | 269,25 |
| 19 ,5 | 143,0 | 155,25 | 60 | 399,0 | 396,25 |
| 40 | 59,25 | 87,25 | 99,9 | 505,5 | 500,0 |
| 80 | 343,0 | 348,5 | | | |

3. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,3869 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 88,2 Atome Zn Cl enthielt.

| Temp. | a | b | Temp. | a | b |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 38,0 | 33,0 | 40° | 268,5 | 259,25 |
| 19 ,5 | 144,75 | 137,25 | 60 | 401,5 | 391,0 |
| 40 | 85,0 | 84,25 | 100 | 510,0 | 508,25 |
| 80 | 359,5 | 352,5 | | | |

4. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,5551 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 142,8 Atome Zn Cl enthielt.

| Temp. | a | b | Temp. | a | b |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 39,5 | 33,5 | 40° | 273,25 | 267,5 |
| 19 ,5 | 149,5 | 142,5 | 60 | 403,25 | 398,0 |
| 40 | 103,5 | 87,5 | 100 | 508,0 | 504,0 |
| 80 | 368,0 | 354,25 | | | |

### Lösungen von Chlormagnesium.

1. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,1195 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 33,4 Atome MgCl enthielt.

| Temp. | a | b | Temp. | a | b |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 112,5 | 100,0 | 60° | [illegible] | [illegible] |
| 19 ,5 | 131,0 | [illegible] | 80 | 370,5 | [illegible] |
| 40 | [illegible] | [illegible] | 100 | [illegible] | [illegible] |

2. Eine Lösung, welche das spec. Gew. [illegible] zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 17,4 Atome MgCl enthielt.

| Temp. | a | b | Temp. | a | b |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 96,75 | 84,0 | 60° | [illegible] | [illegible] |
| 19 ,5 | [illegible] | 115,0 | 80 | [illegible] | [illegible] |
| 40 | [illegible] | 177,0 | [illegible] | [illegible] | [illegible] |

3. Eine Lösung, welche das spec. Gew. [illegible] zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser [illegible] Atome MgCl enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 145,0 | 127,5 | 60° | 315,0 | 306,0 |
| 19 ,5 | 188,0 | 172,0 | 80 | 394,75 | 390,0 |
| 40 | 246,0 | 234,0 | 99,8 | 480,0 | 488,0 |

4. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,2366 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 73,8 Atome $MgCl$ enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 116,25 | 103,0 | 60° | 282,0 | 276,0 |
| 19 ,5 | 162,0 | 150,5 | 80 | 352,0 | 350,25 |
| 40 | 219,0 | 210,0 | 99,8 | 425,0 | 434,0 |

5. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,3016 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 99,2 Atome $MgCl$ enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 123,0 | 132,0 | 60° | 286,0 | 298,0 |
| 19,5 | 170,75 | 180,75 | 80 | 351,25 | 362,25 |
| 40 | 226,75 | 237,5 | 99,9 | 420,0 | 431,0 |

### Lösungen von Bromkalium.

1. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,2476 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 34,8 Atome $KBr$ enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 35,0 | 21,25 | 60° | 281,5 | 263,0 |
| 19 ,5 | 105,0 | 79,75 | 80 | 388,0 | 376,0 |
| 40 | 187,25 | 165,0 | 100 | 503,0 | 506,5 |

2. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,1359 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 17,7 Atome $KBr$ enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 45,0 | 48,75 | 60° | 264,0 | 268,75 |
| 19 ,5 | 93,0 | 97,25 | 80° | 377,0 | 382,0 |
| 40 | 169,0 | 173,5 | 99,9 | 505,0 | 515,0 |

3. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,3407 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 51,0 Atome $KBr$ enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 19°,5 C. | 107,25 | 97,0 | 80° | 394,0 | 391,0 |
| 40 | 194,0 | 186,0 | 99,9 | 504,0 | 513,0 |
| 60 | 289,25 | 282,0 | | | |

### Lösungen von Bromnatrium.

1. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,3885 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 60,5 Atome NaBr enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 52,25 | 55,0 | 40° | 248,0 | 250,0 |
| 19 ,5 | 145,0 | 147,5 | | | |

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 19 ,5 | 64,0 | 69,0 | 80 | 388,0 | 389,0 |
| 60 | 273,25 | 277,0 | 99,8 | 506,0 | 509,0 |

2. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,2826 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 41,4 Atome NaBr enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 75,0 | [illegible] | 19°,5 | 156,0 | 151,0 |

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 19,5 | 80,0 | 72,0 | 80 | 376,0 | 354,0 |
| 40 | [illegible] | 168,0 | 99,9 | 500,0 | 507,0 |
| 60 | 261,0 | 271,0 | | | |

3. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,1450 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 19,8 Atome NaBr enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 101,0 | 94,0 | 19°,5 C. | 161,25 | 153,0 |

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 19 ,5 | 71,5 | 83,5 | 80 | 372,0 | 352,0 |
| 40 | 154,75 | 168,75 | 100 | 506,0 | 515,0 |
| 60 | 255,0 | 267,25 | | | |

4. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,3486 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 55,3 Atome NaBr enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 19°,5 C. | 64,0 | 63,5 | 80° | 391,5 | 390,5 |
| 40 | 170,75 | 169,75 | 100,2 | 509,0 | 510,5 |
| 60 | 278,5 | 278,0 | | | |

### Lösungen von Bromlithium.

1. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,2719 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 53,8 Atome LiBr enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 122,25 | 124,5 | 60° | 318,0 | 320,5 |
| 19 ,5 | 174,5 | 176,5 | 80 | 407,0 | 407,5 |
| 40 | 241,0 | 243,75 | 100,1 | 505,0 | 506,5 |

2. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,1252 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 22,6 Atome LiBr enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 86,75 | 96,0 | 60 | 271,75 | 278,0 |
| 19 ,5 | 124,0 | 131,5 | 80 | 374,0 | 379,0 |
| 40 | 188,0 | 195,0 | 100,2 | 496,0 | 496,0 |

3. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,3872 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 82,7 Atome LiBr enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 129,0 | 142,0 | 60 | 335,0 | 343,0 |
| 19 ,5 | 189,5 | 201,25 | 80 | 417,5 | 422,5 |
| 40 | 260,0 | 269,5 | 100 | 505,0 | 509,5 |

4. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,5478 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 129,5 Atome LiBr enthielt.

| Temp. | *a* | *b* | Temp. | *a* | *b* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 104,5 | 108,5 | 60° | 320,0 | 323,5 |
| 19 ,5 | 172,5 | 176,0 | 80 | 397,5 | 400,75 |
| 40 | 246,0 | 249,5 | 99,9 | 477,0 | 482,0 |

Lösungen von Brombaryum.

1. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,6620 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 64,8 Atome BaBr enthielt.

| Temp. | a | b | Temp. | a | b |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 61,0 | 64,0 | 19°,5 C. | 150,5 | 153,5 |
| 19,5 | 75,0 | 81,5 | 80 | 382,0 | 395,5 |
| 40 | 174,0 | 180,25 | 100 | 498,0 | 502,0 |
| 60 | 275,0 | 280,5 | | | |

2. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,4710 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 43,2 Atome BaBr enthielt.

| Temp. | a | b | Temp. | a | b |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 10,0 | 18,0 | 60° | 282,25 | 286,5 |
| 19,5 | 90,0 | 96,25 | 80 | 390,0 | 394,5 |
| 40 | 182,0 | 188,0 | 99,9 | 505,5 | 510,0 |

3. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,2850 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 21,5 Atome BaBr enthielt.

| Temp. | a | b | Temp. | a | b |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 32,0 | 35,0 | 60° | 263,0 | 265,0 |
| 19,5 | 95,5 | 98,0 | 80 | 375,0 | 379,0 |
| 40 | 165,0 | 173,0 | 99,6 | 500,0 | 508,0 |

Lösungen von Bromstrontium.

1. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,9825 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 85,6 Atome SrBr enthielt.

| Temp. | a | b | Temp. | a | b |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 31,0 | 33,0 | 60° | 300,0 | 287,5 |
| 19,5 | 100,8 | 107,0 | 80 | 402,5 | 396,0 |
| 40 | 200,0 | 201,0 | 99,5 | 505,0 | 506,5 |

2. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,4275 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 63,5 Atome SrBr enthielt.

| Temp. | a | b | Temp. | a | b |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 19,25 | 43,5 | 60° | 285,5 | 300,0 |
| 19 ,5 | 97,0 | 118,5 | 80 | 394,0 | 401,0 |
| 40 | 188,0 | 206,0 | 99,8 | 509,0 | 511,0 |

Nach diesem Versuche zeigte eine der beiden Capillarröhren einen kleinen Rifs und zwar an einer der Stellen, wo eine Zahl mit dem Demant eingeschrieben war. Schon im Laufe des folgenden Versuchs brach diese Röhre an jener Stelle entzwei. Dieser Umstand sowohl, als auch der andere, dafs die Eisvorräthe so ziemlich verbraucht waren, bestimmten mich, die Fortsetzung dieser Untersuchung einstweilen wieder bis auf Weiteres zu verschieben.

Die nächstfolgende Tabelle enthält die Volumina der Salzlösungen, wie sie sich aus den vorstehenden Angaben berechnen und ist hierbei auch wieder wie früher das Volum bei 19°,5 C. als Einheit angenommen. In dieser Tabelle ist den einzelnen Columnen überschrieben *die Anzahl der wasserfreien Salzatome*, welche in den Lösungen neben 100 Gewichtstheilen Wasser enthalten ist.

Sr Cl

| | 16,0 | 32,6 | 50,0 | 65,2 |
|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 0,99549 | 0,99377 | 0,99284 | |
| 19 ,5 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 |
| 40 | 1,00733 | 1,00807 | 1,00850 | 1,00875 |
| 60 | 1,01655 | 1,01728 | 1,01767 | 1,01798 |
| 80 | 1,02759 | 1,02773 | 1,02774 | 1,02790 |
| 100 | 1,04032 | 1,03943 | 1,03873 | 1,03850 |

Ca Cl

| | 20,2 | 41,2 | 65,0 | 86,5 | 111,6 |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 0,99541 | 0,99375 | 0,99260 | 0,99179 | |
| 19 ,5 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 |
| 40 | 1,00718 | 1,00791 | 1,00839 | 1,00894 | 1,00949 |
| 60 | 1,01615 | 1,01672 | 1,01728 | 1,01801 | 1,01887 |
| 80 | 1,02682 | 1,02670 | 1,02691 | 1,02755 | 1,02853 |
| 100 | 1,03911 | 1,03772 | 1,03710 | 1,03758 | 1,03850 |

## CdCl

| | 19,2 | 38,4 | 60,7 | 78,2 | 124,8 |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 0,99545 | 0,99353 | 0,99213 | 0,99150 | 0,99080 |
| 19 ,5 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 |
| 40 | 1,00785 | 1,00930 | 1,01037 | 1,01083 | 1,01128 |
| 60 | 1,01809 | 1,02053 | 1,02225 | 1,02302 | 1,02369 |
| 80 | 1,03062 | 1,03368 | 1,03582 | 1,03678 | 1,03736 |
| 100 | 1,04524 | 1,04853 | 1,05074 | 1,05166 | 1,05199 |

## ZnCl

| | 23,7 | 51,2 | 88,2 | 142,8 |
|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 0,99300 | 0,99048 | 0,98943 | 0,98906 |
| 19 ,5 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 |
| 40 | 1,01012 | 1,01173 | 1,01224 | 1,01237 |
| 60 | 1,02234 | 1,02478 | 1,02537 | 1,02528 |
| 80 | 1,03656 | 1,03831 | 1,03962 | 1,03912 |
| 100 | 1,05255 | 1,05519 | 1,05486 | 1,05362 |

## MgCl

| | 17,4 | 33,4 | 49,5 | 73,5 | 98,2 |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 0,99656 | 0,99572 | 0,99533 | 0,99546 | 0,99490 |
| 19 ,5 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 |
| 40 | 1,00634 | 1,00631 | 1,00622 | 1,00608 | 1,00590 |
| 60 | 1,01468 | 1,01406 | 1,01343 | 1,01273 | 1,01212 |
| 80 | 1,02497 | 1,02333 | 1,02171 | 1,02011 | 1,01880 |
| 100 | 1,03689 | 1,03389 | 1,03086 | 1,02811 | 1,02590 |

## KBr

| | 17,7 | 34,5 | 51,0 |
|---|---|---|---|
| 0° C. | 0,99457 | 0,99322 | |
| 19 ,5 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 |
| 40 | 1,00784 | 1,00854 | 1,00905 |
| 60 | 1,01746 | 1,01825 | 1,01880 |
| 80 | 1,02881 | 1,02924 | 1,02933 |
| 100 | 1,04185 | 1,04142 | 1,04094 |





Na Br

| | 19,8 | 41,4 | 60,5 | 85,5 |
|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 0,99380 | 0,99159 | 0,99067 | |
| 19 ,5 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 |
| 40 | 1,00852 | 1,00980 | 1,01032 | 1,01076 |
| 60 | 1,01858 | 1,02032 | 1,02108 | 1,02164 |
| 80 | 1,03021 | 1,03178 | 1,03249 | 1,03298 |
| 100 | 1,04347 | 1,04421 | 1,04453 | 1,04477 |

Li Br

| | 22,6 | 53,8 | 82,7 | 129,5 |
|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 0,99599 | 0,99453 | 0,99380 | 0,99304 |
| 19 ,5 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 |
| 40 | 1,00663 | 1,00689 | 1,00713 | 1,00753 |
| 60 | 1,01512 | 1,01473 | 1,01471 | 1,01509 |
| 80 | 1,02534 | 1,02362 | 1,02293 | 1,02297 |
| 100 | 1,03717 | 1,03345 | 1,03173 | 1,03116 |

Ba Br

| | 21,5 | 43,2 | 64,8 |
|---|---|---|---|
| 0° C. | 0,99395 | 0,99190 | 0,99097 |
| 19 ,5 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 |
| 40 | 1,00823 | 1,00938 | 1,00997 |
| 60 | 1,01790 | 1,01938 | 1,02014 |
| 80 | 1,02910 | 1,03027 | 1,03086 |
| 100 | 1,04178 | 1,04201 | 1,04209 |

Sr Br

| | 45,8 | 68,6 |
|---|---|---|
| 0° C. | 0,99217 | 0,99141 |
| 19 ,5 | 1,00000 | 1,00000 |
| 40 | 1,00909 | 1,00952 |
| 60 | 1,01878 | 1,01930 |
| 80 | 1,02935 | 1,02953 |
| 100 | 1,04076 | 1,04034 |

Aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle wurden mittelst graphischer Interpolation die Volumina abgeleitet, welche die Salzlösungen zeigen, wenn neben je 100 Gewichts-

theilen Wasser die den einzelnen Columnen überschriebene, um eine constante Gröfse wachsende Anzahl von Salzatomen in ihnen enthalten ist. Bei den weniger löslichen Salzatomen ist diese constante Gröfse 10, bei den löslichern dagegen 20, wodurch eigentlich der Uebersichtlichkeit wenig geschadet wird und die Tabellen nicht gar zu viel Raum erfordern. Auch sind der Vollständigkeit wegen die früher gewonnenen Resultate hier wiedergegeben. Die zwischenliegenden kleingedruckten Zahlen sind die Differenzen und sind dieselben in den Fällen, wo bei zunehmender Concentration das Volumen abnimmt, unterstrichen.

### Li Cl

| | 20 | | 40 | | 60 | | 80 | | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 0,99677 | $\underline{68}$ | 0,99609 | $\underline{22}$ | 0,99587 | | | | |
| | 323 | | 391 | | 413 | | | | |
| 19,5 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | 0 | 1,00000 |
| | 612 | | 592 | | 574 | | 570 | | 574 |
| 40 | 1,00612 | $\underline{20}$ | 1,00592 | $\underline{18}$ | 1,00574 | $\underline{4}$ | 1,00570 | 4 | 1,00574 |
| | 817 | | 735 | | 676 | | 644 | | 630 |
| 60 | 1,01429 | $\underline{102}$ | 1,01327 | $\underline{77}$ | 1,01250 | $\underline{36}$ | 1,01214 | $\underline{10}$ | 1,01204 |
| | 1007 | | 879 | | 784 | | 726 | | 690 |
| 80 | 1,02436 | $\underline{230}$ | 1,02206 | $\underline{172}$ | 1,02034 | $\underline{94}$ | 1,01940 | $\underline{46}$ | 1,01894 |
| | 1194 | | 1014 | | 906 | | 832 | | 776 |
| 100 | 1,03630 | $\underline{410}$ | 1,03220 | $\underline{280}$ | 1,02940 | $\underline{168}$ | 1,02772 | $\underline{102}$ | 1,02670 |

### Na Cl

| | 10 | | 20 | | 30 | | 40 | | 50 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 0,99597 | $\underline{161}$ | 0,99436 | | | | | | |
| | 403 | | 564 | | | | | | |
| 19,5 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | | |
| | 730 | | 806 | | 857 | | 885 | | |
| 40 | 1,00730 | 76 | 1,00806 | 51 | 1,00857 | 28 | 1,00885 | | |
| | 943 | | 968 | | 979 | | 995 | | |
| 60 | 1,01673 | 101 | 1,01774 | 62 | 1,01836 | 44 | 1,01880 | | |
| | 1153 | | 1134 | | 1120 | | 1102 | | |
| 80 | 1,02826 | 82 | 1,02908 | 48 | 1,02956 | 26 | 1,02982 | | |
| | 1361 | | 1305 | | 1261 | | 1230 | | |
| 100 | 1,04187 | 26 | 1,04213 | 4 | 1,04217 | $\underline{5}$ | 1,04212 | | |





## K Cl

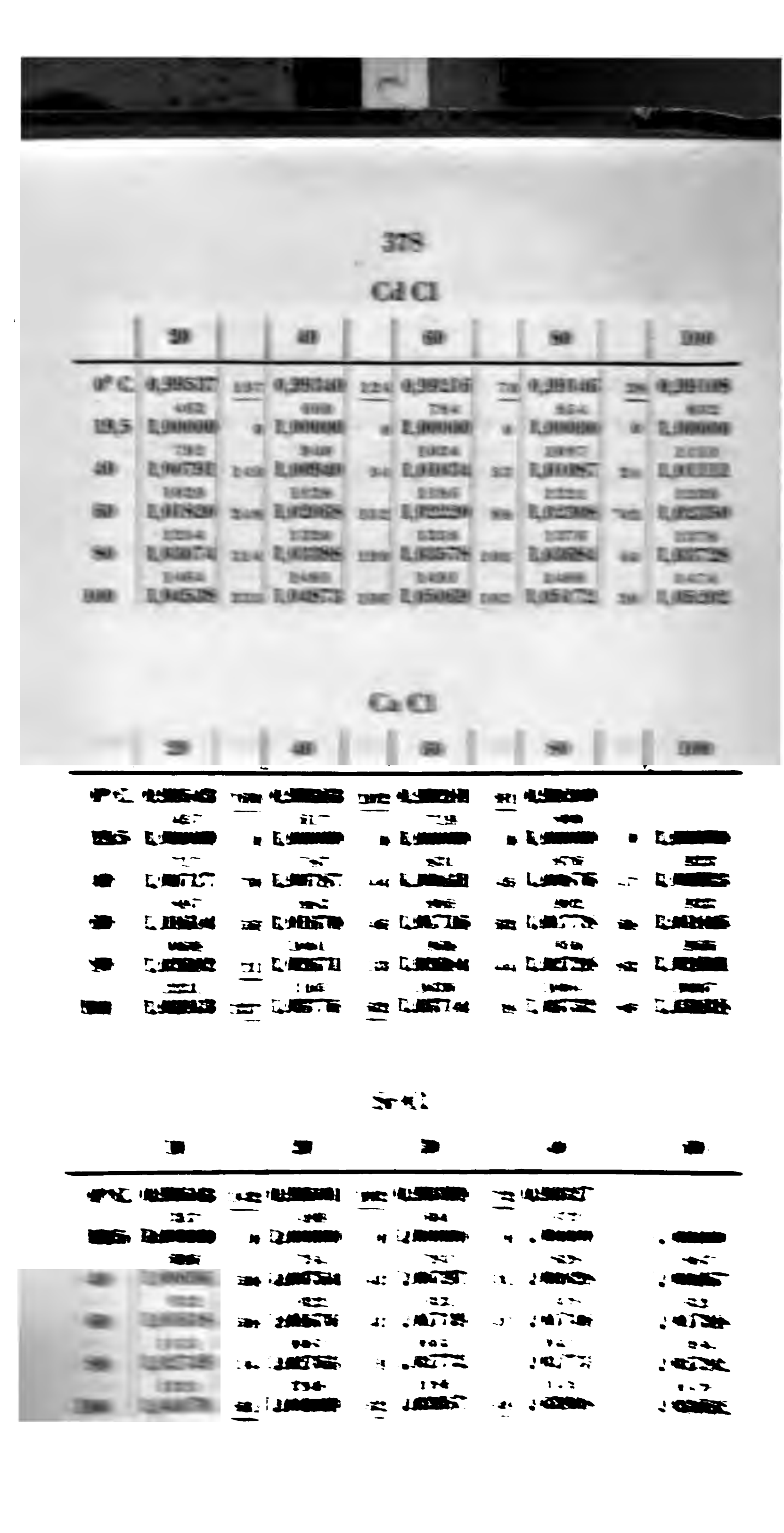
| | 10 | | 20 | | 30 | | 40 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | | | | | | | |
| 19,5 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | 0 | 1,00000 |
| | 700 | | 755 | | 785 | | 807 |
| 40 | 1,00700 | 55 | 1,00755 | 30 | 1,00785 | 22 | 1,00807 |
| | 926 | | 927 | | 928 | | 920 |
| 60 | 1,01626 | 56 | 1,01682 | 31 | 1,01713 | 14 | 1,01727 |
| | 1141 | | 1108 | | 1081 | | 1055 |
| 80 | 1,02767 | 23 | 1,02790 | 4 | 1,02794 | 12 | 1,02782 |
| | 1367 | | 1293 | | 1223 | | 1172 |
| 100 | 1,04134 | 51 | 1,04083 | 66 | 1,04017 | 63 | 1,03954 |

## Mg Cl

| | 20 | | 40 | | 60 | | 80 | | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 0,99640 | 88 | 0,99552 | 34 | 0,99518 | 17 | 0,99501 | 12 | 0,99489 |
| | 360 | | 448 | | 482 | | 499 | | 511 |
| 19,5 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | 0 | 1,00000 |
| | 634 | | 628 | | 616 | | 604 | | 589 |
| 40 | 1,00634 | 6 | 1,00628 | 12 | 1,00616 | 12 | 1,00604 | 15 | 1,00589 |
| | 823 | | 753 | | 695 | | 653 | | 621 |
| 60 | 1,01457 | 76 | 1,01381 | 70 | 1,01311 | 54 | 1,01257 | 47 | 1,01210 |
| | 1011 | | 876 | | 786 | | 719 | | 666 |
| 80 | 1,02468 | 211 | 1,02257 | 160 | 1,02097 | 121 | 1,01976 | 100 | 1,01876 |
| | 1166 | | 994 | | 867 | | 774 | | 709 |
| 100 | 1,03634 | 383 | 1,03251 | 287 | 1,02964 | 214 | 1,02750 | 165 | 1,02585 |

## Zn Cl

| | 20 | | 40 | | 60 | | 80 | | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 0,99352 | 227 | 0,99125 | 115 | 0,99010 | 54 | 0,98956 | 28 | 0,98928 |
| | 648 | | 875 | | 990 | | 1044 | | 1072 |
| 19,5 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | 0 | 1,00000 |
| | 965 | | 1126 | | 1198 | | 1220 | | 1230 |
| 40 | 1,00965 | 161 | 1,01126 | 72 | 1,01198 | 22 | 1,01220 | 10 | 1,01230 |
| | 1195 | | 1282 | | 1312 | | 1315 | | 1308 |
| 60 | 1,02160 | 248 | 1,02408 | 102 | 1,02510 | 25 | 1,02535 | 3 | 1,02538 |
| | 1400 | | 1458 | | 1440 | | 1427 | | 1420 |
| 80 | 1,03560 | 306 | 1,03866 | 84 | 1,03950 | 12 | 1,03962 | 4 | 1,03958 |
| | 1560 | | 1610 | | 1580 | | 1548 | | 1514 |
| 100 | 1,05120 | 356 | 1,05476 | 54 | 1,05530 | 20 | 1,05510 | 38 | 1,05472 |



Cd Cl

| | 20 | | 40 | | 60 | | 80 | | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 0,99537 | [illegible] | 0,99340 | [illegible] | 0,99216 | [illegible] | 0,99146 | [illegible] | 0,99108 |
| 19,5 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | 0 | 1,00000 |
| 40 | 1,00793 | [illegible] | 1,00940 | [illegible] | 1,01074 | [illegible] | 1,01087 | [illegible] | 1,01132 |
| 60 | 1,01820 | [illegible] | 1,02068 | [illegible] | 1,02230 | [illegible] | 1,02308 | [illegible] | 1,02350 |
| 80 | 1,03074 | [illegible] | 1,03286 | [illegible] | 1,03578 | [illegible] | 1,03684 | [illegible] | 1,03728 |
| 100 | 1,04528 | [illegible] | 1,04873 | [illegible] | 1,05069 | [illegible] | 1,05172 | [illegible] | 1,05202 |

Ca Cl

[illegible]

Sr Cl

[illegible]

## Ba Cl

| | 10 | | 20 | | 30 |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C | 0,99619 | 154 | 0,99465 | | |
| | 381 | | 535 | | |
| 19,5 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | 0 | 1,00000 |
| | 706 | | 777 | | 831 |
| 40 | 1,00706 | 71 | 1,00777 | 54 | 1,00831 |
| | 933 | | 933 | | 941 |
| 60 | 1,01639 | 71 | 1,01710 | 62 | 1,01772 |
| | 1133 | | 1101 | | 1070 |
| 80 | 1,02772 | 39 | 1,02811 | 31 | 1,02842 |
| | 1330 | | 1266 | | 1211 |
| 100 | 1,04102 | 25 | 1,04077 | 24 | 1,04053 |

## Li Br

| | 20 | | 40 | | 60 | | 80 | | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 0,99620 | 116 | 0,99504 | 70 | 0,99434 | 49 | 0,99385 | 38 | 0,99347 |
| | 380 | | 496 | | 566 | | 615 | | 653 |
| 19,5 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | 0 | 1,00000 |
| | 659 | | 682 | | 694 | | 710 | | 727 |
| 40 | 1,00659 | 23 | 1,00682 | 12 | 1,00694 | 16 | 1,00710 | 17 | 1,00727 |
| | 856 | | 804 | | 777 | | 760 | | 748 |
| 60 | 1,01515 | 29 | 1,01486 | 15 | 1,01471 | 1 | 1,01470 | 5 | 1,01475 |
| | 1039 | | 936 | | 869 | | 827 | | 809 |
| 80 | 1,02554 | 132 | 1,02422 | 82 | 1,02340 | 43 | 1,02297 | 13 | 1,02284 |
| | 1205 | | 1066 | | 954 | | 884 | | 852 |
| 100 | 1,03759 | 271 | 1,03488 | 194 | 1,03294 | 113 | 1,03181 | 45 | 1,03136 |

## Na Br

| | 20 | | 40 | | 60 | | 80 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 0,99377 | 208 | 0,99169 | 101 | 0,99068 | | |
| | 623 | | 831 | | 932 | | |
| 19,5 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | 0 | 1,00000 | 0 | 1,00000 |
| | 853 | | 975 | | 1030 | | 1066 |
| 40 | 1,00853 | 122 | 1,00975 | 55 | 1,01030 | 36 | 1,01066 |
| | 1007 | | 1049 | | 1076 | | 1088 |
| 60 | 1,01860 | 164 | 1,02024 | 82 | 1,02106 | 48 | 1,02154 |
| | 1162 | | 1147 | | 1142 | | 1136 |
| 80 | 1,03022 | 149 | 1,03171 | 77 | 1,03248 | 42 | 1,03290 |
| | 1326 | | 1247 | | 1204 | | 1182 |
| 100 | 1,04348 | 70 | 1,04418 | 34 | 1,04452 | 20 | 1,04472 |

K Br

| | [illegible] | | [illegible] | | [illegible] | | [illegible] | | 50 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | | | | |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |

Na Br

| | [illegible] | | [illegible] | | [illegible] | | [illegible] | | [illegible] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | | [illegible] |

[illegible] Tabellen [illegible] und [illegible] Wiederholungen zu [illegible] auf jene [illegible] Nur einer von den [illegible] Punkten wird durch die neueren Beobachtungen etwas [illegible] Verhältniss der [illegible] Volumen zu der Concentration der [illegible] Dass diese [illegible] in allen Fällen mit der [illegible] Concentration [illegible] mehreren der neueren Beobachtungen [illegible] hervor. [illegible] z. B. [illegible] Differenzen [illegible] ersehen wird [illegible] Dasselbe findet man auch bei den Lösungen [illegible] Am-

mes Li Cl. Es tritt hier nur weniger deutlich hervor, weil hier überhaupt bei gleicher Atommenge die Distanz kleiner ist. Bei den beiden anderen homologen Seitenatomen Ba Cl und K Cl nimmt dagegen die Distanz gleichen Volums mit zunehmender Concentration ab, ist aber auch hier wieder dem Vorangehenden entsprechend, bei gleicher Atommenge bei K Cl kleiner als bei Ba Cl. In Folge dessen ist, wenn man die Seitenglieder der beiden Triaden miteinander vergleicht, also LiCl mit K Cl einerseits und Ca Cl mit Ba Cl andererseits, für niedere Concentrationsgrade die Distanz am kleinsten bei dem leichtesten Gliede, für höhere dagegen bei dem schwersten Gliede. Der Uebergang vom einen zum anderen Verhalten liegt für Ca Cl und Ba Cl den vorliegenden Zahlen zufolge bei einem Concentrationsgrade von wahrscheinlich weniger als 100 Atomen, für Li Cl und K Cl dagegen kann er erst bei einem Concentrationsgrade von weit mehr als 100 Atomen liegen. Gerade wie Li Cl und K Cl verhalten sich auch zu einander die Seitenglieder der Mitteltriade Mg Cl und Cd Cl, denn bei Mg Cl ist die Distanz Null bei allen bisher bekannten Concentrationsgraden, bei 19°,5 C. berühren sich die Curven der verschiedenen Concentrationsgrade bloſs wie auch die von Li Cl, so lange sie den Concentrationsgrad 80 noch nicht überschritten haben, und bei Cd Cl ist die Distanz bei allen bisher bekannten Concentrationsgraden gröſser als bei K Cl. In gleicher Weise, wie die Chlorüre, verhalten sich auch die Bromüre, mit dem Unterschiede nur, daſs die Distanz bei einem Bromür in allen bisher bekannten Fällen immer gröſser ist, als bei dem entsprechenden Chlorüre.

Aus den Werthen der vorstehenden Tabellen berechnen sich die Volumina, welche die Salzlösungen bei den verschiedenen Temperaturen einnehmen, *wenn bei jeder dieser Temperaturen das Volum des lösenden Wassers als* 100 *angenommen wird*, wie folgt:

30 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

| | LiCl | NaCl | KCl |
|---|---|---|---|
| 0° C. | 105,57 | | |
| 19 ,5 | 105,80 — | 105,90 | 109,10 |
| 40 | 105,79 | 106,16 | 109,29 |
| 60 | 105,64 | 106,22 — | 109,29 — |
| 80 | 105,38 | 106,14 | 109,18 |
| 100 | 105,05 | 105,97 | 108,96 |

| | MgCl | ZnCl | CdCl |
|---|---|---|---|
| 0° C. | 102,89 | 103,27 | 104,47 |
| 19 ,5 | 103,16 | 103,92 | 104,92 |
| 40 | 103,18 — | 104,39 | 105,19 |
| 60 | 103,04 | 104,72 | 105,36 |
| 80 | 102,80 | 104,97 | 105,45 |
| 100 | 102,45 | 105,15 | 105,49 |

| | CaCl | SrCl | BaCl |
|---|---|---|---|
| 0° C. | 103,38 | 103,51 | |
| 19 ,5 | 103,80 | 103,98 | 104,78 |
| 40 | 103,95 — | 104,17 | [illegible] |
| 60 | 103,94 | 104,17 — | [illegible] — |
| 80 | 103,75 | 104,03 | 104,90 |
| 100 | 103,46 | 103,79 | [illegible] |

Die Größe, um welche das Volum einer constanten Wassermenge durch den Eintritt einer constanten Menge von Salzatomen vermehrt wird, ist also, der vorstehenden Tabelle zufolge, bei den verschiedenen Temperaturen sehr verschieden. Bei steigender Temperatur nimmt sie zu, erreicht ein Maximum und nimmt wieder ab. Die Lage dieses Maximums[1]) ist bei den verschiedenen Salzatomen sehr regelmäßig. Bei dem leichtesten Seitengliede der drei Triaden liegt es bei der niedrigern, bei dem schwereren Seitengliede bei der höhern Temperatur, also bei LiCl niedriger als bei KCl, bei MgCl niedriger als bei CdCl, bei CaCl niedriger als bei BaCl. Bei dem Mittelgliede SrCl liegt es zwischen denen der zugehörigen Seitenglieder, bei dem

1) Um die Lage dieses Maximums deutlicher hervortreten zu lassen, ist sie durch einen horizontalen Strich bezeichnet.

Mittelgliede Na Cl dagegen hat es diese Gränzen schon überschritten und ist diefs nicht der erste Fall, wo bei der Triade Na die Modification der mittleren Eigenschaft gröfser ist, als bei der ihr conjugirten Triade Sr (Bd. 101, S. 138). Vergleicht man ferner die homologen Seitenglieder miteinander, so wird man auch hier wieder zwischen dem relativen Gewichte der Atome und der Lage dieses Maximums die vorerwähnte Regelmäfsigkeit finden, denn bei Li Cl liegt das Maximum wieder niedriger als bei Ca Cl, bei K Cl niedriger als bei Ba Cl, und eine Ausnahme bilden nur die beiden mittleren Seitenglieder Na Cl und Sr Cl in Folge der vorerwähnten so verschiedenen Modification der mittleren Eigenschaft.

Ob dieses Maximum des Volums bei verschiedenen Concentrationsgraden dieselbe Lage hat, ist eine Frage, welche hier wohl zunächst zu erörtern ist. Es folgt daher hier noch eine Zusammenstellung der Volumina einiger anderer Concentrationsgrade.

20 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

| | Ca Cl | Sr Cl | Ba Cl |
|---|---|---|---|
| 0° C. | 102,06 | 102,12 | 102,64 |
| 19 ,5 | 102,38 | 102,48 | 103,04 |
| 40 | 102,49 — | 102,62 — | 103,21 |
| 60 | 102,46 | 102,62 — | 103,22 — |
| 80 | 102,34 | 102,52 | 103,13 |
| 100 | 102,15 | 102,34 | 102,97 |

40 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

| | Mg Cl | Zn Cl | Cd Cl |
|---|---|---|---|
| 0° C. | 104,11 | 105,03 | 106,23 |
| 19 ,5 | 104,42 | 105,80 | 106,78 |
| 40 | 104,44 — | 106,34 | 107,13 |
| 60 | 104,26 | 106,71 | 107,34 |
| 80 | 103,95 | 106,98 | 107,47 |
| 100 | 103,52 | 107,15 | 107,52 |

60 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

| | MgCl | ZnCl | CdCl |
|---|---|---|---|
| 0° C. | 106,74 | 108,81 | 109,94 |
| 19 ,5 | 107,10 — | 109,74 | 110,64 |
| 40 | 107,10 | 110,38 | 111,10 |
| 60 | 106,87 | 110,80 | 111,39 |
| 80 | 106,45 | 111,05 | 111,56 |
| 100 | 105,88 | 111,19 | 111,62 |

80 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

| | MgCl | ZnCl | CdCl |
|---|---|---|---|
| 0° C. | 109,69 | 112,74 | 113,85 |
| 19 ,5 | 110,08 — | 113,76 | 114,66 |
| 40 | 110,07 | 114,45 | 115,20 |
| 60 | 109,78 | 114,88 | 115,54 |
| 80 | 109,28 | 115,13 | 115,73 |
| 100 | 108,60 | 115,24 | 115,78 |

100 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

| | MgCl | ZnCl | CdCl |
|---|---|---|---|
| 0° C. | 112,77 | 116,79 | 117,95 |
| 19 ,5 | 113,18 — | 117,88 | 118,84 |
| 40 | 113,15 | 118,60 | 119,43 |
| 60 | 112,82 | 119,05 | 119,80 |
| 80 | 112,25 | 119,30 | 120,00 |
| 100 | 111,48 | 119,38 | 120,04 |

30 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

| | LiBr | NaBr | KBr |
|---|---|---|---|
| 0° C. | 108,09 | 107,36 | 110,88 |
| 19 ,5 | 108,42 | 108,00 | 111,42 |
| 40 | 108,49 — | 108,34 | 111,67 |
| 60 | 108,38 | 108,45 — | 111,72 — |
| 80 | 108,17 | 108,41 | 111,63 |
| 100 | 107,86 | 108,25 [1]) | 111,43 |

1) Hier tritt das Mittelglied bei steigender Temperatur und constanter Concentration zwischen seine Seitenglieder. Dasselbe wurde auch früher *beobachtet bei* constanter Temperatur und steigender Concentration.

40 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

| | LiBr | NaBr | KBr |
|---|---|---|---|
| 0° C. | 110,89 | 110,10 | |
| 19 ,5 | 111,28 | 110,86 | 115,40 |
| 40 | 111,36 — | 111,26 | 115,69 |
| 60 | 111,23 | 111,40 — | 115,75 — |
| 80 | 110,95 | 111,34 | 115,63 |
| 100 | 110,57 | 111,14 | 115,37 |

60 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

| | LiBr | NaBr | KBr |
|---|---|---|---|
| 0° C. | 116,55 | 115,82 | |
| 19 ,5 | 117,04 | 116,74 | |
| 40 | 117,14 — | 117,23 | |
| 60 | 116,97 | 117,40 — | |
| 80 | 116,60 | 117,34 | |
| 100 | 116,08 | 117,08 | |

80 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

| | LiBr | NaBr | KBr |
|---|---|---|---|
| 0° C. | 122,23 | | |
| 19 ,5 | 122,80 | 122,80 | |
| 40 | 122,92 — | 123,35 | |
| 60 | 122,72 | 123,55 — | |
| 80 | 122,29 | 123,48 | |
| 100 | 121,66 | 123,18 | |

Den vorstehenden Zahlen zufolge scheint allerdings (MgCl) das Maximum des Volums seine Lage durch Aenderung der Concentration etwas zu ändern, doch sind bedeutende Aenderungen der Concentration erforderlich, ehe diefs hinreichend deutlich wird.

Die für die Bromüre angeführten Zahlen zeigen ferner, dafs auch hier hinsichtlich der Lage des gröfsten Volums dieselbe Regelmäfsigkeit herrscht, wie sie bei den entsprechenden Chlorüren beobachtet wurde. Bei dem leichtesten Seitengliede LiBr liegt z. B. auch wieder das Maximum des Volums bei der niedrigeren, bei dem schwersten Seiten-

gliede KBr dagegen bei der höheren Temperatur. Der Unterschied der beiden Temperaturen ist hier geringer als bei den Chlorüren. Dasselbe beobachtet man auch wieder bei den homologen Atomen KBr und BaBr, denn während das gröfste Volum bei BaCl doch noch um etwa 10° höher lag als bei KCl, ist dagegen bei KBr und BaBr kein Unterschied wahrzunehmen, wie diefs aus den nachfolgenden Zahlen zu ersehen ist.

30 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

| | BaBr |
|---|---|
| 0° C. | 107,21 |
| 19 ,5 | 107,80 |
| 40 | 108,08 |
| 60 | 108,14 — |
| 80 | 108,05 |
| 100 | 107,84 |

Aus den vorstehenden Zahlen berechnet sich nun die Modification des mittleren Volums $\left(\frac{h-m}{h}\right)$ für die verschiedenen Temperaturen wie folgt:

30 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

Wenn $h = \left(\frac{Li + K}{2}\right)$ Cl und $m =$ Na Cl, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

| | | Diff. |
|---|---|---|
| 19°,5 C. | = + 0,0144 | |
| | | 16 |
| 40 | 0,0128 | |
| | | 12 |
| 60 | 0,0116 | |
| | | 10 |
| 80 | 0,0106 | |
| | | 9 |
| 100 | 0,0097 | |

Wenn $h = \left(\frac{Mg + Cd}{2}\right)$ Cl und $m =$ Zn Cl, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

| | | Diff. |
|---|---|---|
| 0° C. | = + 0,0040 | |
| | | 28 |
| 19 ,5 | 0,0012 | |
| | | 32 |
| 40 | — 0,0020 | |
| | | 30 |
| 60 | 0,0050 | |
| | | 31 |
| 80 | 0,0081 | |
| | | 32 |
| 100 | 0,0113 | |

Wenn $h = \left(\frac{Ca + Ba}{2}\right) Cl$ und $m = Sr\,Cl$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

| | | Diff. |
|---|---|---|
| 19°,5 C. | = + 0,0030 | |
| 40 | 0,0030 | 0 |
| 60 | 0,0029 | 1 |
| 80 | 0,0028 | 1 |
| 100 | 0,0028 | 0 |

20 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst

Wenn $h = \left(\frac{Ca + Ba}{2}\right) Cl$ und $m = Sr\,Cl$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

| | | Diff. |
|---|---|---|
| 0° C. | = + 0,0022 | |
| 19,5 | 0,0022 | 0 |
| 40 | 0,0022 | 0 |
| 60 | 0,0021 | 1 |
| 80 | 0,0021 | 0 |
| 100 | 0,0021 | 0 |

40 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

Wenn $h = \left(\frac{Li + K}{2}\right) Cl$ und $m = Na\,Cl$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

| | | Diff. |
|---|---|---|
| 19°,5 C. | = + 0,0182 [1] | |
| 40 | 0,0163 | 19 |
| 60 | 0,0148 | 15 |
| 80 | 0,0135 | 13 |
| 100 | 0,0123 | 12 |

Wenn $h = \left(\frac{Mg + Cd}{2}\right) Cl$ und $m = Zn\,Cl$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

| | | Diff. |
|---|---|---|
| 0° C. | = + 0,0013 | |
| 19,5 | — 0,0019 | 32 |
| 40 | 0,0052 | 33 |
| 60 | 0,0086 | 34 |
| 80 | 0,0120 | 34 |
| 100 | 0,0154 | 34 |

1) Die Werthe für $m = Na\,Cl$ sind der frühern Abhandlung entlehnt.

60 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

Wenn $h = \left(\frac{Mg+Cd}{2}\right) Cl$ und $m = Zn Cl$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

| | | Diff. |
|---|---|---|
| 0° C. | = − 0,0043 | |
| 19,5 | 0,0080 | 37 |
| 40 | 0,0117 | 37 |
| 60 | 0,0153 | 36 |
| 80 | 0,0188 | 35 |
| 100 | 0,0224 | 36 |

80 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

Wenn $h = \left(\frac{Mg+Cd}{2}\right) Cl$ und $m = Zn Cl$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

| | | Diff. |
|---|---|---|
| 0° C. | = − 0,0087 | |
| 19,5 | 0,0124 | 37 |
| 40 | 0,0161 | 37 |
| 60 | 0,0197 | 36 |
| 80 | 0,0233 | 36 |
| 100 | 0,0272 | 39 |

100 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

Wenn $h = \left(\frac{Mg+Cd}{2}\right) Cl$ und $m = Zn Cl$, so ist $\frac{h-m}{2}$ bei

| | | Diff. |
|---|---|---|
| 0° C. | = − 0,0124 | |
| 19,5 | 0,0161 | 37 |
| 40 | 0,0199 | 38 |
| 60 | 0,0236 | 37 |
| 80 | 0,0273 | 37 |
| 100 | 0,0313 | 40 |

Die Modification des mittleren Volums vermindert sich also bei allen drei Triaden, wenn die Temperatur gesteigert wird. Die Abnahme der Modification ist nur gering bei der schwersten Triade Ca Sr Ba, bedeutender schon bei der leichtesten Triade Li Na K, am bedeutendsten bei der Mitteltriade Mg Zn Cd.

Vergleicht man nun ferner miteinander die homologen Glieder der drei Triaden, so berechnet sich die Modifica-

tion des mittlern Volums $\left(\frac{h-m}{h}\right)$ für die verschiedenen Temperaturen, wie folgt:

30 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

Wenn $h = \left(\frac{Li + Ca}{2}\right) Cl$ und $m = \underline{Mg} Cl$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

| | | Diff. |
|---|---|---|
| 0° C. | = + 0,0152 | |
| | | 5 |
| 19,5 | 0,0157 | |
| | | 4 |
| 40 | 0,0161 | |
| | | 5 |
| 60 | 0,0166 | |
| | | 3 |
| 80 | 0,0169 | |
| | | 5 |
| 100 | 0,0174 | |

Wenn $h = \left(\frac{Na + Sr}{2}\right) Cl$ und $m = \underline{Zn} Cl$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

| | | Diff. |
|---|---|---|
| 19°,5 C. | = + 0,0097 | |
| | | 23 |
| 40 | 0,0074 | |
| | | 29 |
| 60 | 0,0045 | |
| | | 34 |
| 80 | 0,0011 | |
| | | 37 |
| 100 | — 0,0026 | |

Wenn $h = \left(\frac{K + Ba}{2}\right) Cl$ und $m = \underline{Cd} Cl$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

| | | Diff. |
|---|---|---|
| 19°,5 C. | = + 0,0189 | |
| | | 6 |
| 40 | 0,0183 | |
| | | 15 |
| 60 | 0,0168 | |
| | | 19 |
| 80 | 0,0149 | |
| | | 24 |
| 100 | 0,0125 | |

Auch unter diesen drei Triaden sind wieder zwei, bei welchen die Modification des mittleren Volums sich vermindert, wenn die Temperatur gesteigert wird. Nur eine Triade bildet eine Ausnahme von dieser Regel und zwar nicht blofs bei dem vorstehenden, sondern auch bei allen andern bekannten Concentrationsgraden, wie diefs aus den folgenden Zahlen ersichtlich ist.

60 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst [1].

Wenn $h = \left(\frac{Li + Ca}{2}\right) Cl$ und $m = \underline{Mg}\,Cl$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

| | | Diff. |
|---|---|---|
| 0° C. | = + 0,0278 | |
| | | 8 |
| 19,5 | 0,0286 | |
| | | 9 |
| 40 | 0,0295 | |
| | | 7 |
| 60 | 0,0302 | |
| | | 8 |
| 80 | 0,0310 | |
| | | 9 |
| 100 | 0,0319 | |

100 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

Wenn $h = \left(\frac{Li + Ca}{2}\right) Cl$ und $m = \underline{Mg}\,Cl$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

| | | Diff. |
|---|---|---|
| 19°,5 C. | = + 0,0408 | |
| | | 16 |
| 40 | 0,0424 | |
| | | 14 |
| 60 | 0,0438 | |
| | | 14 |
| 80 | 0,0452 | |
| | | 17 |
| 100 | 0,0469 | |

Die bisher untersuchten Bromüre verhalten sich auch wieder ganz regelmäfsig, sofern auch hier wieder die Modification des mittlern Volums sich vermindert, wenn die Temperatur gesteigert wird, wie diefs aus den folgenden Zahlen ersichtlich ist.

1) Es mögen hier noch die Werthe angeführt werden, welche bei den folgenden Rechnungen zu Grunde gelegt und weiter oben nicht angeführt wurden.

| | 60 Atome | | 100 Atome | |
|---|---|---|---|---|
| | Li Cl | Ca Cl | Li Cl | Ca Cl |
| 0° C. | 111,74 | 107,84 | | |
| 19 ,5 | 112,04 | 108,46 | 120,52 | 115,48 |
| 40 | 112,00 | 108,70 | 120,47 | 115,84 |
| 60 | 111,73 | 108,66 | 120,13 | 115,84 |
| 80 | 111,29 | 108,42 | 119,55 | 115,58 |
| 100 | 110,74 | 108,00 | 118,81 | 115,11 |

30 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

Wenn $h = \left(\frac{Li+K}{2}\right)$ Br und $m =$ Na Br, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

| | | Diff. |
|---|---|---|
| 0° C. | = + 0,0194 | |
| 19,5 | 0,0175 | 19 |
| 40 | 0,0158 | 17 |
| 60 | 0,0145 | 13 |
| 80 | 0,0136 | 9 |
| 100 | 0,0127 | 9 |

40 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

Wenn $h = \left(\frac{Li+K}{2}\right)$ Br und $m =$ Na Br, so ist $\frac{h-m}{h}$ b[illegible]

| | | Diff. |
|---|---|---|
| 19°,5 C. | = + 0,0219 | |
| 40 | 0,0200 | 19 |
| 60 | 0,0184 | 16 |
| 80 | 0,0172 | 12 |
| 100 | 0,0162 | 10 |

Es wäre nun noch zu untersuchen, ob und in wie weit die räumlichen Verhältnisse der Salzlösungen, wie sie früher (Bd. 104, S. 133) für die Temperatur 19°5 C. geschildert wurden, bei wachsenden Temperaturen wesentliche Aenderungen erleiden. Von diesem Gesichtspunkte aus werden daher im Folgenden die hauptsächlichsten Resultate der erwähnten Abhandlung ganz in Kürze behandelt.

Dafs zunächst die so regelmäfsige Aufeinanderfolge der Curven des spec. Gewichts schon bei einer Temperaturerhöhung von höchstens 80° gestört werden sollte, ist bei dem so bedeutenden Abstande der Curven vergleichbarer Glieder, also Glieder ein und derselben oder homologer Glieder conjugirter Triaden und bei den so geringen Schwankungen des relativen Volums gar nicht anzunehmen. Es wird daher wohl genügen, wenn hier von den vergleichbaren Curven nur die beiden am meisten sich nähernden Na Br und K Br betrachtet werden. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 40 Atome Na Br enthält, hat, den früher [illegible] Beobachtungen zufolge, bei 19°5 C

das spec. Gewicht 1,273 und eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 40 Atome KBr enthält, hat bei derselben Temperatur das spec. Gew. 1,280. Beide Lösungen haben, wie weiter oben gezeigt wurde, ihr Maximum des Volums bei 60° C. Bei dieser Temperatur berechnet sich für die Lösung von KBr das spec. Gew. 1,276. Wie bei 19°5 C. so hat also auch bei jeder anderen dem Intervall 0 bis 100° angehörigen Temperatur die Lösung von KBr das höhere, die von NaBr das niedere spec. Gewicht.

Auch die so regelmäfsige Aufeinanderfolge der Volumscurven wird, wie die vorliegenden Zahlen ausweisen, bei höheren Temperaturen nicht nur nicht gestört, sondern es werden sogar die Concentrationsgrade, bei welchen die Mittelglieder zwischen ihre Seitenglieder treten, bei höheren Temperaturen geringer, wie man diefs ganz deutlich bei den beiden Mittelgliedern ZnCl und NaBr beobachten kann. Die Curve des Mittelgliedes NaBr z. B. welche, wie früher angeführt, bei der Temperatur 19°5 C. zwischen die seiner Seitenglieder LiBr und KBr erst bei dem Concentrationsgrade 80 tritt, liegt bei einer Temperatur von 60° C. schon bei dem Concentrationsgrade 30 zwischen denen der Seitenglieder u. s. w. Die Curve des Mittelgliedes ZnCl, welche bei der Temperatur 19°,5 C. zwischen die seiner beiden Seitenglieder NaCl und SrCl erst bei dem Concentrationsgrade 31 tritt (a. a. O.), liegt bei 60° und vielleicht auch schon bei 40° bei allen Concentrationsgraden zwischen diesen Seitengliedern. Die Figur 4 der früheren Abhandlung würde also, für eine höhere Temperatur entworfen, jedenfalls nur an Einfachheit gewinnen, da in dem vorliegenden Falle gesteigerte Temperatur und gesteigerte Concentration in gleicher Weise einfachere Verhältnisse herbeiführen.

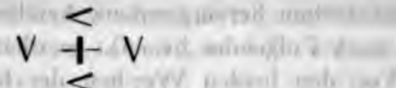
Hinsichtlich der in besagter Abhandlung darauf folgenden Tabellen II und III (a. a. O. S. 146), welche die Modification des mittleren Volums und deren durch gesteigerte

Concentration hervorgerufene Aenderungen darstellen, mag hier noch Folgendes bemerkt werden.

Von den beiden Werthen der horizontalen Columnen der Tabelle II, $NaBr$ und $NaCl$, gilt hinsichtlich ihrer Aufeinanderfolge bei jeder Temperatur des Intervalls 0 bis 100° das früher für 19°,5 C. Beobachtete. Die drei Werthe der dritten verticalen Columne derselben Tabelle, $NaCl$, $ZnCl$ und $SrCl$, ändern, wie durch gesteigerte Concentration, so auch wieder durch gesteigerte Temperatur die anfängliche Aufeinanderfolge und zwar in demselben Sinne, so dafs also auch die Tabelle II, für höhere Temperaturen entworfen, schon bei niederen Concentrationsgraden die einfachen Verhältnisse darbietet, welche bei 19°,5 C. erst bei höheren Concentrationsgraden beobachtet werden konnten.

In der dritten verticalen Columne der Tabelle III, ($MgCl$, $ZnCl$, $CdCl$), in welcher bei constanter Temperatur und gesteigerter Concentration die Aufeinanderfolge der Zahlenwerthe immer dieselbe blieb, wird sie gestört bei gesteigerter Temperatur und constanter Concentration. Diese Störung [1]), bedingt durch die weiter oben (S. 389) hervorgehobene merkwürdige Ausnahme, hat indefs den Umstand zur Folge, dafs in der dritten verticalen Columne der Tabelle III die Aufeinanderfolge der Zahlenwerthe ebendieselbe wird, welche man in den sämmtlichen verticalen Columnen der Tabelle II bei 19°,5 C. und dem Concentrationsgrade 40 oder jedem höheren beobachtet. Sollte es sich herausstellen, dafs auch die beiden anderen verticalen Columnen der Tabelle III dieselbe Störung erleiden, so würden von einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Concentrationsgrade an die Werthe der Tabelle III, wie in den horizontalen, so auch in den verticalen Columnen hinsichtlich ihrer Aufeinanderfolge mit denen der Tabelle II übereinstimmen, es würden beide Tabellen sich durch das folgende einfache Schema

1) Wie aus den weiter oben angeführten Zahlen ersichtlich ist, tritt die Störung ein etwas über 60° C.



darstellen lassen, in welchem die feine horizontale Linie die drei kleinsten Werthe bezeichnet, die in den verticalen Columnen auf die Mitte fallen, die grobe verticale Linie dagegen die drei gröfsten Werthe, die in den horizontalen Columnen auf die Mitte fallen, in welchem endlich die Zeichen

kleiner < gröfser

angeben, wie sich die Seitenwerthe der verticalen oder die der horizontalen Columnen zueinander verhalten.

Ein anderer Punkt, welcher auch wieder auf den so nahen Zusammenhang der Tabellen II und III hindeutet, mag hiernächst noch kurz erörtert werden.

In Tabelle II nehmen bei constanter Temperatur und gesteigerter Concentration die positiven Werthe für Zn Cl anfänglich zu, erreichen ein Maximum, nehmen darauf wieder ab und gehen durch Null in negative Werthe über. Dieser Nullpunkt, wo also das Volum des Mittelgliedes genau das arithmetische Mittel aus denen der beiden Seitenglieder ist, liegt bei 0° C. bei dem Concentrationsgrade 45, bei 19°,5 C. liegt er bei dem Concentrationsgrade 34, bei 40° C. liegt er bei dem Concentrationsgrade 21, und bei 60° schon weit unter dem Concentrationsgrade 20 [1]).

1) Die Werthe, welche dieser und der folgenden Berechnung zu Grunde gelegt und bisher noch nicht angeführt wurden, sind folgende:

| | Sr Cl | | Na Cl | |
|---|---|---|---|---|
| | 40 | 60 | 20 | 40 |
| 19°,5 C. | 105,54 | 108,92 | 103,80 | 108,08 |
| 40 | | 109,20 — | | |
| 60 | | 109,19 | | |
| 80 | 105,59 | 108,98 | | 108,35 |
| 100 | 105,29 | 108,61 | 103,86 | 108,14 |

| | | 20 | | |
|---|---|---|---|---|
| | Mg Cl | Zn Cl | Cd Cl | $\frac{h-m}{h}$ |
| 19°,5 C | 101,96 | 102,28 | 103,16 | + 0,0027 |
| 40 | 101,98 — | 102,64 | 103,34 | 0,0002 |
| 60 | 101,88 | 102,91 | 103,45 | — 0,0024 |
| 80 | | | | |
| 100 | | 103,23 | | |

Auch in Tabelle III nehmen bei constanter Temperatur und gesteigerter Concentration die positiven Werthe für $\underline{\underline{Zn}}\,Cl$ zu, ohne dafs indefs bei dem gröfsten Concentrationsgrade das Maximum schon überschritten wäre. Wie in Tabelle II, so ersetzen sich auch hier gesteigerte Concentration und gesteigerte Temperatur gegenseitig und was in Tabelle III bei 19°,5 C. wegen unzureichender Concentration nicht beobachtet werden kann, beobachtet man bei höherer Temperatur. Bei 80° C. z. B. liegt der Nullpunkt schon bei dem Concentrationsgrade 39 und bei 100° C. liegt er schon unter dem Concentrationsgrade 20. Man würde also, wenn man in einem rechtwinkeligen Coordinatensystem die Temperaturen durch Abscissen und die Concentrationsgrade, bei welchen die Modification des mittleren Volums für diese Temperaturen Null ist, durch Ordinaten bezeichnet, eine Curve des arithmetischen Mittels erhalten, welche wenigstens im ersten der beiden Fälle, sich nur wenig von der geraden Linie unterscheidet. Dafs im zweiten Falle die Curve sowohl hinsichtlich ihrer Lage, als auch hinsichtlich ihrer Richtung sich von der ersten so wesentlich unterscheidet, obgleich doch in beiden Fällen das resultirende Mittelglied ein und dasselbe Chlorzink ist, kann nur als eine nothwendige Folge der so verschiedenen Gröfse angesehen werden, welche die Modification des mittleren Volums darbietet, je nachdem das Mittelglied Zn aus den Seitengliedern Mg und Cd, oder aus den homologen Gliedern Na und Sr entstanden ist (Bd. 104, S. 150).

Aus den vorstehenden Zahlen berechnet sich ferner für $\frac{h-m}{h}$

| | $20\,\underline{\underline{Zn}}\,Cl$ | $40\,\underline{\underline{Zn}}\,Cl$ |
|---|---|---|
| 80° C. | | − 0,0001 |
| 100 | − 0,0013 | − 0,0041 |

## III. *Ueber die mechanische Theorie der Elektrolyse; von Dr. J. Bosscha.*

(Fortsetzung von Bd. CIII, S. 521)[1]

---

### §. 5. Die Becquerel'sche Säure-Kali-Kette.

Zu den Volta'schen Combinationen, welche bei unserer Prüfung der mechanischen Theorie der Elektrolyse eine besondere Beachtung verdienen, gehört vor Allem die Becquerel'sche Säule, in welcher die die beiden Elektroden umgebenden Flüssigkeiten aufeinander reagiren. Diese Säule, welche in ihrer gebräuchlichsten Form aus zwei Platinplatten besteht, getaucht die eine in Kalilösung, die andere in Salpetersäure, giebt einen Strom von hinlänglicher Stärke, um alle bekannten Volta'schen Erscheinungen und selbst Funken zu erzeugen.[2])

Mehre Physiker haben über den Ursprung des Stromes dieser Säule abweichende Meinungen ausgesprochen. Hr. Becquerel selber hat als solchen die chemische Verbindung der Säure mit dem Alkali bezeichnet; Hr. Faraday dagegen leugnet, daſs die Verbindung einer Säure mit einem Alkali irgend einen Antheil an der Elektricitäts-Erregung haben könne, und betrachtet die Zersetzung des Wassers als die Ursache des Stromes. Andererseits hat Hr. Moser diese Meinung schon i. J. 1838 in einer Arbeit über die

1) In diesem Theil der Abhandlung sind folgende Druckfehler zu berichtigen:

S. 490 Z. 1 v. u. st. elektro-chemischen, l. elektro-thermischen
S. 493 Z. 15 v. o. st. 2,34, l. 2,34 D
S. 495 Z. 8 v. u. st. $(\overset{o}{H}) + (\overset{o}{O}) - (H . O)$, l. $(\overset{o}{H}) + (\overset{o}{O}) - (H O)$
S. 495 Z. 7 v. u. st. $(H) + (O) - (H . O)$, l. $(H) + (O) - (H O)$
S. 501 Z. 10 v. u. st. auch, l. also
S. 505 u ff. ist überall statt $(Zn O . S O_3)$ u. $(Co O . S O_3)$ zu lesen $(Zn . O . S O_3)$ u. $(Cu O . O . S O_3)$

2) Dove u. Moser's Repert. d. Physik Bd. II, S. 112.

Becquerel'sche Säule bekämpft[1]), indem er zeigt, dafs der Strom dieser Säule, entgegen den Behauptungen Becquerel's, eine beträchtliche Wärme-Entwicklung in den Leitern hervorbringt, dabei bemerkend, »es müsse doch auffallen, dafs ein Strom so starke Temperatur-Erhöhungen bewirke, während er selbst einer Trennung von Wasserstoff und Sauerstoff sein Entstehen verdankt, wobei eher von Kälte als von Wärme die Rede seyn könne.«

Eben das Räsonnement des Hrn. Moser, erweitert und präcisirt nach den Ansichten, welche uns seitdem das Prinzip der Erhaltung der Kräfte geliefert hat, ist es, welches die Frage entscheiden mufs. In der That kann nach diesem Prinzip die Erzeugung des Stromes nur dem in der Säule stattfindenden Verlust an mechanischer Arbeit, d. h. den chemischen Verbindungen, zugeschrieben werden, und die mechanische Theorie der Elektrolyse gestattet uns überdiefs den Antheil, welcher den chemischen Actionen zugeschrieben werden mufs, zu bestimmen, indem man die elektromotorische Kraft der Säule mit dem elektro-thermischen Aequivalent der Reactionen vergleicht. Gesetzt man habe die elektromotorische Kraft der Becquerel'schen Säule so wie die eines Apparats, der aus zwei in Salpetersäure getauchten Platinplatten besteht, bestimmt. Die chemischen Actionen an der Oberfläche der Platten sind gleich in beiden Fällen, aber in der Becquerel'schen Säule findet überdiefs an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eine chemische Verbindung statt. Wenn diese es ist, welche den Strom der Becquerel'schen Kette erzeugt, so mufs der Unterschied der elektromotorischen Kräfte beider Apparate sich zu der einer Daniell'schen Säule verhalten, wie sich das elektro-thermische Aequivalent der Verbindung von Salpetersäure und Alkali verhält zu dem der Reactionen in der Daniell'schen Kette. Da diese letztere Gröfse bekannt ist und sich das Verhältnifs der elektromotorischen Kräfte messen läfst, so kann man die durch die Bildung des salpetersauren Kalis entwickelte Wärme be-

1) Ebend. Bd. II, S. 120.

rechnen und den gefundenen Werth vergleichen mit dem, der aus calorimetrischen Versuchen hervorgeht.

Wie einfach indefs diese Schlufsfolge auch ist, so werden wir doch bald sehen, dafs wir bei ihrer Anwendung auf Schwierigkeiten stofsen, die nur eine angenäherte Verification zu erlangen gestatten. Unter den schon erwähnten Versuchen der HH. Lenz und Saweljew giebt es mehre, die uns zu der beabsichtigten Verification dienen können. Nicht weniger als 32 ihrer Beobachtungen beziehen sich auf Volta'sche Combinationen, in welchen die beiden Theile der Säule einerseits eine saure Flüssigkeit und andererseits eine Kalilösung enthalten. Mag nun die letztere bei dem Versuch die Anode oder die Kathode umgeben: in beiden Fällen kann er dazu dienen, den aus der Vereinigung des Kalis mit der Säure entspringenden Verlust an elektromotorischer Kraft zu berechnen. Im ersteren Falle wird die Vereinigung unter dem Einflufs des Stromes selbst erfolgen und eine Verstärkung der elektromotorischen Kraft bewirken. Im zweiten Falle dagegen wird die Schicht von salpetersaurem Kali, welche sich an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten bilden mufs, da diese sich nicht berühren können, ohne sich zu verbinden, durch den Strom zersetzt werden und einen Verlust an elektromotorischer Kraft verursachen.

Um den numerischen Ausdruck für den Theil der elektromotorischen Kraft zu erhalten, welcher aus den chemischen Reactionen der beiden Flüssigkeiten entspringt, mufs man immer die anderen Ursachen eliminiren, welche diesen Werth abändern. Man mufs also die übrigen in der Säule stattfindenden chemischen Actionen in Rechnung ziehen, so wie auch den Verlust an elektromotorischer Kraft, welcher, wie schon in unserer früheren Abhandlung gesagt worden, die Gas-Entwicklung an der Oberfläche der einen Metallfläche begleitet. Da dieser Verlust verschieden ist, je nachdem die Gase sich an diesem oder jenem Metall entwickeln, so mufs man, um ihn zu eliminiren, andere Versuche anwenden, in welchen die Gase sich unter analogen Umstän-

den entwickeln. Es wird hinreichen, diese Elimination durch einige Beispiele zu erläutern.

Die Volta'schen Anordnungen von der Form

Zink, Schwefelsäure — M, Kali

wo M irgend welches Metall bezeichnet, lassen sich mittelst der in unserer früheren Abhandlung S. 507 gegebenen Tafel durch eine einfache Subtraction berechnen.

So giebt der Versuch von No. 53 von Lenz und Saweljew:

Zink, Schwefelsäure — Zink, Kali = — 2,71;

und da nach der Tafel S. 507

Zink, Schwefelsäure — Zink, Salpetersäure = — 0,93

so findet man für das elektro-thermische Aequivalent der Zersetzung des schwefelsauren Kalis

— 1,78

indem man das Zeichen der aus den chemischen Verbindungen entspringenden elektromotorischen Kräfte positiv nimmt.

Die Anordnungen von der Form

Platin, Kali — M, Schwefelsäure

können gleichfalls mittelst der erwähnten Tafel berechnet werden. Um es zu beweisen, werden wir den aus der Gas-Entwicklung entspringenden Verlust an elektromotorischer Kraft für die positive Elektrode mit $\varphi$, für die negative mit $\varphi_{,}$ bezeichnen, und das Metall, an dessen Oberfläche die Gas-Entwicklung statthat, dadurch angeben, dafs wir sein chemisches Zeichen eingeklammert hinter das Zeichen $\varphi$ setzen. Sonach wird die elektromotorische Kraft des Polarisationsstromes, der aus der Zersetzung des Wassers zwischen Platinplatten entspringt, ausgedrückt durch:

$$-\varphi(Pt) - (H.O) - \varphi_{,}(Pt).$$

Wir werden die in der früheren Abhandlung gebrauchten Zeichen $\alpha(\overset{o}{O} - O)$ und $\beta(\overset{o}{H} - H)$ durch diese ersetzen, weil die Erklärung, welche sich von diesem Verlust an elektromotorischer Kraft geben läfst, nichts ändern kann an den Betrachtungen, welche dieser letztere Theil unserer Untersuchung einschliefst.

Die elektromotorische Kraft $b$ der Säule:

Platin, Kali — M, Schwefelsäure

wird also ausgedrückt durch die Formel

$$-\varphi(\mathrm{Pt}) + (\mathrm{KO}.\mathrm{SO_3}) - (\mathrm{H}.\mathrm{O}) - \varphi_1(\mathrm{M}) = b.$$

Die erwähnte Tafel liefert für die Anordnung: Zink, Schwefelsäure — M, Schwefelsäure die Gleichung:

$$(\mathrm{Zn}.\mathrm{O}.\mathrm{SO_3}) - (\mathrm{H}.\mathrm{O}) - \varphi_1(\mathrm{M}) = a.$$

Der Unterschied dieser beiden Gleichungen giebt:

$$-\varphi(\mathrm{Pt}) + (\mathrm{KO}.\mathrm{SO_3}) - (\mathrm{Zn}.\mathrm{O}.\mathrm{SO_3}) = b - a \quad (1)$$

Früher (S. 506) fanden wir:

$$-\varphi(\mathrm{Pt}) - (\mathrm{Cu}.\mathrm{O}.\mathrm{SO_3}) = -4{,}45$$

$$(\mathrm{Zn}.\mathrm{O}.\mathrm{SO_3}) - (\mathrm{Cu}.\mathrm{O}.\mathrm{SO_3}) = -2{,}41$$

$$\text{woraus } -\varphi(\mathrm{Pt}) - (\mathrm{Zn}.\mathrm{O}.\mathrm{SO_3}) = -6{,}86 \quad . \quad (2)$$

**Zieht man (2) von (1) ab, so findet man:**

$$(\mathrm{KO}.\mathrm{SO_3}) = b - a + 6{,}86.$$

**So ist nach Versuch No. 26 $b = -6{,}40$ und da $a = -0{,}93$, findet man:**

$$\mathrm{KO}.\mathrm{SO_3} = 1{,}39.$$

**Alle übrigen Versuche lassen sich ebenso berechnen, entweder mittelst der erwähnten Tafel, oder mittelst anderer in der Tafel der HH. Lenz und Saweljew enthaltener Versuche. Im Fall dafs der Versuch, welcher zur Elimination der übrigen chemischen Actionen dient, in der letzten Spalte der Tafel II dieser Physiker eine nur wenig bedeutende Abweichung zwischen Rechnung und Beobachtung darbietet, ziehe ich es zur Bewerkstelligung dieser Elimination vor, mich auf andere Versuche zu stützen.**

**Da die elektro-thermischen Aequivalente der Combinationen ($\mathrm{KO}.\mathrm{SO_3}$) und ($\mathrm{KO}.\mathrm{NO_5}$) nur um eine geringe, in die Fehlergränzen bei diesen Beobachtungen fallende Gröfse verschieden sind, so habe ich geglaubt, zwischen diesen Werthen keinen Unterschied machen zu müssen.**

**Die Berechnung der Versuche der Tafel der HH. Lenz *und Saweljew* liefert sonach folgende Resultate:**

A. Anordnungen, in denen der Strom die Vereinigung von Säure und Kali bewirkt:

| | | |
|---|---|---|
| No. 4. | (Pt $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$ + Pt $\dot{\mathrm{K}}$) | 2,19 |
| » 23. | (Pt $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$ + Pt $\dot{\mathrm{K}}$) | 1,85 |
| » 30. | (Pt $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$ + Zn $\dot{\mathrm{K}}$) | 1,29 |
| » 32. | (Pt $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$ + Cu $\dot{\mathrm{K}}$) | 1,62 |
| » 33. | (Pt $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$ + Fe $\dot{\mathrm{K}}$) | 1,99 |
| » 34. | (Pt $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$ + St $\dot{\mathrm{K}}$) | 1,37 |
| » 45. | (Cu $\dddot{\mathrm{S}}$ + Cu $\dot{\mathrm{K}}$) | 1,66 |
| » 48. | (Cu V + Cu $\dot{\mathrm{K}}$) | 1,52 |
| » 49. | (Zn $\dddot{\mathrm{S}}$ + Cu $\dot{\mathrm{K}}$) | 1,70 |
| » 50. | (Fe $\dddot{\mathrm{S}}$ + Cu $\dot{\mathrm{K}}$) | 1,64 |
| » 51. | (St $\dddot{\mathrm{S}}$ + Cu $\dot{\mathrm{K}}$) | 1,77 |
| » 53. | (Zn $\dddot{\mathrm{S}}$ + Zn $\dot{\mathrm{K}}$) | 1,79 |
| » 57. | (Zn $\dddot{\mathrm{S}}$ + St $\dot{\mathrm{K}}$) | 1,45 |
| » 58. | (Zn $\dddot{\mathrm{S}}$ + Fe $\dot{\mathrm{K}}$) | 1,83 |
| » 65. | (St $\dddot{\mathrm{S}}$ + St $\dot{\mathrm{K}}$) | 1,00 |
| | Mittel . . . | 1,64. |

B. Anordnungen, in welchen der Strom das an den Berührungsflächen beider Flüssigkeiten gebildete Salz zersetzt:

| | | |
|---|---|---|
| No. 22. | (Pt $\dot{\mathrm{K}}$ + Pt $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$) | 1,16 |
| » 25. | (Pt $\dot{\mathrm{K}}$ + Cu V) | 1,15 [1]) |
| » 26. | (Pt $\dot{\mathrm{K}}$ + Zn $\dddot{\mathrm{S}}$) | 1,39 |
| » 28. | (Pt $\dot{\mathrm{K}}$ + St $\dddot{\mathrm{S}}$) | 1,49 |
| » 29. | (Pt $\dot{\mathrm{K}}$ + Fe $\dddot{\mathrm{S}}$) | 0,98 |
| | Mittel . . . | 1,23 |

1) Der Versuch No. 24 der HH. **Lenz** und **Saweljew**, sowie er in der Tafel angegeben, ist offenbar unrichtig durch einen Druckfehler, der sich auch in dem Originale findet (*Bull. de la classe phys. et math. de l'Acad. de St. Petersb. T. V. pag.* 1). Statt Pt $\dot{\mathrm{K}}$ + Pt $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$ mufs es wahrscheinlich heifsen: C $\dot{\mathrm{K}}$ + Pt $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$.

Unter den zur letzten Kategorie gehörenden Versuchen mufsten wir alle diejenigen ausschliefsen, bei denen die in das Alkali getauchte Platte von Zink war, weil in einer solchergestalt zusammengesetzten Säule das Zinkoxyd sich mit dem Alkali verbindet. Da man die bei dieser chemischen Action sich entwickelnde Wärme noch nicht bestimmt hat, so enthält die Formel für die elektromotorische Kraft dieser Säule eine neue Unbekannte, welche man durch die Rechnung nicht eliminiren kann.

Dasselbe gilt von den Anordnungen 70 und 71, in welchen der Sauerstoff sich an der Oberfläche einer in Kali getauchten Goldplatte entwickelt. Diese Versuche würden für das gesuchte elektro-thermische Aequivalent die sehr hohen Werthe 1,93 und 2,56 geben. Da die elektromotorische Kraft dieser Apparate zu grofs ist, so zeigt diefs den Einflufs einer chemischen Verbindung an. Und wirklich fand ich durch einen Versuch, dafs eine in Kalilösung getauchte Goldplatte sehr kräftig angegriffen wird durch den Sauerstoff, der sich an ihrer Oberfläche entwickelt. Das Oxyd löst sich in der Flüssigkeit [1]).

Nimmt man das Mittel aus allen berechneten Werthen, so findet man:

$$KO.NO_5 = KO.SO_3 = 1{,}59.$$

Nach den Versuchen der HH. Favre und Silbermann entwickelt ein Grm. Kali bei seiner Verbindung mit der Schwefelsäure eine Wärmemenge von

342,2 Wärme-Einheiten

und bei Verbindung mit der Salpetersäure von

329,7 Wärme-Einheiten.

Das elektro-thermische Aequivalent der ersteren Verbindung ist also:

1) Dasselbe erfolgt, wenn die Goldplatte in Schwefelsäure getaucht, und der durch die Flüssigkeit gehende Strom sehr stark ist (10 Daniell'sche Elemente). Ein Theil des Oxyds wird gelöst und auf die Kathode niedergeschlagen. Der gröfste Theil indefs bildet eine bräunliche (bisweilen dunkel purpurrothe) Schicht, welche die Platte überzieht. Ueber der Weingeistlampe erhitzt, verwandelt sich diese Schicht unter Verknistern in ein schönes mattes Gold.

$= 0,01680$

und das der zweiten:

$= 0,01618$

Da dasjenige der in der Daniell'schen Säule stattfindenden Reaction $= 0,02468$ ist, und die elektromotorische Kraft dieser Säule, in Lenz'schen Einheiten, 2,41 beträgt, so findet man für die elektrothermischen Aequivalente dieser Verbindungen in Einheiten von Lenz und Saweljew:

$$KO . SO_3 = 1,64$$
$$KO . NO_5 = 1,58.$$

Obgleich diese Werthe sehr nahe zusammenfallen mit denen, welche wir aus den Versuchen der HH. Lenz und Saweljew berechnet haben, so trifft man doch unter den Zahlen, deren Mittel diesen letzten Werth geliefert hat, so grofse Abweichungen, dafs es der Mühe werth ist, zu untersuchen, welches die Ursachen davon seyn könnten, um die Beweiskraft der Uebereinstimmung der Mittel bestimmter festzusetzen.

Man sieht zuvörderst, dafs die Versuche, welche sich auf eine und dieselbe Säule beziehen, ziemlich abweichende Resultate geben, wie diefs die beiden ersten, aus den Versuchen N. 4 und 23 gezogenen Werthe der Reihe *A* zeigen. Der Unterschied von 0,34 Lenz'schen Einheiten, hat indefs nichts, was uns in Verwunderung setzen darf, wenn man erwägt, welche grofsen Schwierigkeiten diese Art von Versuchen mit sich führt, wo die chemische Constitution der Flüssigkeiten, die Temperatur derselben und die Natur der Oberfläche der Elektroden sich in jedem Augenblick verändern.

Wie grofs indefs auch die Fehler seyn mögen, welche die Unbeständigkeit der Elemente veranlassen kann, so ist ihr Einflufs doch offenbar unzulänglich, um den grofsen Unterschied zwischen den Mitteln der beiden Reihen *A* und *B* zu erklären, welche sind: für die erste 1,64 und für die zweite 1,23. Ein blofser Blick auf die beiden Reihen genügt, um sich zu überzeugen, dafs das elektro-thermische

Aequivalent $KO.SO_3$ oder $KO.NO_5$ nach den meisten Versuchen viel höher ist, wenn das Kali sich an der negativen Elektrode befindet, als wenn es die positive Seite des elektrolytischen Apparats einnimmt. Wir werden zeigen, daſs dieser Unterschied herrührt von einer falschen Annahme, die wir bisher gemacht und die in den Resultaten der beiden Reihen Fehler von entgegengesetztem Sinne herbeiführt, deren numerischer Werth sich aber nicht genau berechnen läſst.

Bei unseren Rechnungen haben wir angenommen, daſs der Verlust an elektromotorischer Kraft, der aus der Entwickelung der Gase $\varphi$ (Pt), $\varphi_1$ (Pt), $\varphi_1$ (M) entspringt, derselbe sey, diese Gase mögen sich in Schwefelsäure, Salpetersäure oder Kalilösung entwickeln. Die Rechungen, welche wir in unserer früheren Abhandlung S. 506 mitgetheilt, beweisen hinlänglich, daſs der Werth $\varphi$ (Pt) d. h. der Verlust an elektromotorischer Kraft, der aus der Entwickelung des Sauerstoffs an einer Platinplatte herrührt, in den beiden ersten Flüssigkeiten gleich ist. In einer Kalilösung dagegen, wie schon Hr. **Buff** in seiner Abhandlung: Ueber das Maaſs der elektromotorischen Kräfte [1]) bemerkt hat, ist der Verlust an elektromotorischer Kraft gröſser. Hr. **Buff** berichtet: in reinen alkalischen Lösungen erhält die durch den Zersetzungsproceſs entstehende Gegenkraft immer einen etwas gröſseren Werth als in reiner Schwefelsäure und übersteigt sogar für den Fall sehr starker Ströme die Zahl 14. Nun hat Hr. **Buff** bei einem elektrolytischen Apparat, bestehend aus zwei in Schwefelsäure getauchten Platinplatten für die elektromotorische Gegenkraft im Mittel 10,73 erhalten. Das Verhältniſs der beiden Kräfte wäre also, für sehr starke Ströme, beinahe 1,3 [2]). Wenn aber die elektromotorische Kraft

1) Diese Ann. Bd. 73 S. 506.

2) Ein in der Absicht angestellter Versuch, dieses Verhältniſs zu bestimmen, gab mir 1,18. Der Unterschied zwischen dem Werth des Hrn. **Buff** und diesem rührt wahrscheinlich davon her, daſs bei meinem Versuche, obwohl ich 5 **Daniell**'sche Elemente anwandte, der Strom

$$\varphi(\mathrm{Pt}) + (\mathrm{H\,.\,O}) + \varphi_1(\mathrm{Pt})$$

in einer Kalilösung gröſser ist als in einer Säure, so sieht man leicht ein, daſs dieser bisher in unseren Rechnungen vernachlässigte Unterschied, die Werthe der beiden Reihen *A* und *B* in entgegengesetztem Sinn verändern muſs. In der That, wenn das Glied $\varphi_1$(Pt) oder $\varphi_1$(M) für eine Kalilösung gröſser ist als für Schwefelsäure, so wird die Säule No. 4 oder 23 $\mathrm{Pt}\overset{\therefore}{\mathrm{N}} + \mathrm{Pt}\dot{\mathrm{K}}$ schon dadurch allein eine gröſsere negative Kraft haben als die Säule $\mathrm{Pt}\overset{\therefore}{\mathrm{N}} + \mathrm{Pt}\dddot{\mathrm{S}}$. Zieht man die Kräfte dieser beiden Säulen von einander ab, und schreibt den Unterschied der Zersetzung des salpetersauren Kalis zu, so hat man also den Einfluſs dieser letzten Action zu hoch angeschlagen, indem man den Unterschied der Werthe von $\varphi_1$(Pt) in Schwefelsäure und in Kalilösung darin mitbegriff. Gleiches gilt von den anderen berechneten Versuchen in dieser Reihe, so daſs das Mittel zu groſs ist um den Unterschied von $\varphi_1$(Pt) oder $\varphi_1$(M) in Säure und in Alkali. In der zweiten Reihe dagegen ist, wenn der Werth von $\varphi$(Pt) in Kali gröſser als in Säure ist, der Werth der aus der Verbindung des Kalis mit der

nicht stark genug war, um das Polarisationsmaximum zu erreichen. Der Mangel an Proportionalität der Intensitäten mit den Tangenten, den die Bussole des Hrn. Buff darbieten muſste, kann diesen Unterschied nicht erklären.

Ich ergreife diese Gelegenheit, um einen groben Irrthum zu berichtigen, den ich in meiner ersten Abhandlung (Ann. Bd. CI, S. 528) begangen habe, indem ich sagte, daſs die Formel des Hrn. Despretz fehlerhaft sey und das Gegentheil von seinen Beobachtungen angebe. Bemerkend, daſs seine Formel aus einem Gliede, dessen Werth proportional der Tangente ist, und aus einem anderen, das negativ ist, bestehe, schloſs ich zu hastig, seine Formel zeige an, daſs die Intensitäten weniger rasch als die Tangenten wüchsen. In der That genügt dazu nicht, daſs das zweite Glied negativ sey: es muſs überdieſs sein absoluter Werth nicht langsamer wachsen als der des positiven Gliedes. Weit entfernt fehlerhaft zu seyn, kann die Formel von Despretz, mittelst einer leichten Transformation, die Form der von Bravais annehmen. Ich muſs daher meine Bemerkung zurückziehen, jedoch dabei aufrecht halten, was ich von der Methode gesagt habe, die Hr. Despretz anwandte, um experimentell seine Formel zu bestätigen (Pogg. Ann. Bd. XCIII, S. 408).

Säure entspringenden elektromotorischen Kraft zu gering, weil, wenn man z. B. für den Versuch No. 22 $(Pt\dot{K} + Pt\dddot{N})$ setzt:

$$-\varphi(Pt) + KO.NO_5 - (NO_4.O) = -1,46$$

und nach der Rechnung auf S. 506 unserer früheren Abhandlung

$$-\varphi(Pt) - (NO_4.O) = -2,62.$$

Der Unterschied dieser beiden numerischen Werthe stellt nicht mehr den von $(KO.NO_5)$ vor, wenn die beiden negativen Glieder $\varphi$ (Pt) nicht mehr in den beiden Gleichungen denselben Werth vorstellen. Da $\varphi$ (Pt) in der ersten gröfser ist, so ist der negative Werth $-1,46$ zu hoch, und der Unterschied 1,16 der beiden Gleichungen wird zu gering seyn, um eine Gröfse $\varphi$ (Pt . Kali) — $\varphi$ (Pt . Salpetersäure). Wenn es möglich wäre, den Unterschied von $\varphi$(Pt) und den von $\varphi_1$ (Pt) in Kali und in Schwefelsäure getrennt durch den Versuch zu bestimmen, so könnte man leicht die Berichtigung festsetzen, welche an den Mitteln der Reihen *A* und *B* anzubringen wäre. Allein offenbar ist diefs nicht möglich, ohne in die Formel für die beobachtete elektromotorische Kraft das Glied $(KO.SO_3)$ einzuführen, welches wir berechnen wollen, weil der Apparat, der zu diesem Versuch dienen könnte, aus einer in Kalilösung getauchten Platinplatte und aus einer anderen in Säure getauchten Platte bestehen müfste. Wir müssen uns also begnügen, die Gränzen anzugeben, zwischen welche der nach den Versuchen von Lenz und Saweljew berechnete Werth von $KO.SO_3$ fallen mufs.

Klar ist, dafs wenn der Unterschied der Polarisationsströme zweier Platinplatten, die einmal in Schwefelsäure und das andere Mal in Kalilösung stehen, ganz der positiven Platten zuzuschreiben wäre, dann blofs das Mittel von *B* berichtigt werden müfste, indem das von *A* richtig seyn würde; und dafs, wenn der Unterschied von der negativen Platte herrührte, das Mittel von *B* richtig wäre. Da die

Berichtigungen der beiden Reihen dahin streben, die Mittel derselben zur Coïncidenz zu bringen, so mufs der Werth von $KO\,.\,SO_3$ oder $KO\,.\,NO_5$ zwischen 1,23 und 1,64 fallen. Berechnet man diese Werthe dergestalt, um die durch die Verbindung von einem Grm. Kali entwickelte Wärme zu erhalten, so findet man:

$$(KO\,.\,SO_3) \text{ oder } (KO\,.\,NO_5) > 256 < 342$$

Da diese letztere Zahl fast zusammenfällt mit der von den HH. Favre und Silbermann erhaltenen, so könnte man zu glauben veranlafst werden, dafs der Polarisationsstrom zweier in Kalilauge getauchter Platinplatten sich nur durch den Einflufs der positiven Platte, an der sich der Sauerstoff entwickelt, verstärkt finde.

Nimmt man für $(KO\,.\,SO_3)$ in Lenz'schen Einheiten den Werth 1,64 an, berechnet nach dem Resultate der Versuche von Favre und Silbermann, so kann man die Wärmemenge berechnen, welche sich durch den Act der Verbindung von Zinkoxyd und Kali entwickelt. In der That findet man, wie wir schon in unserer früheren Abhandlung (S. 507) bemerken, dafs die Ersetzung der Anordnung Zink-Schwefelsäure durch die von Zink-Kali im positiven Theil des elektrolytischen Apparats einen Anwuchs von 1,28 Einheiten in der elektromotorischen Kraft mit sich führt. Die chemischen Actionen, welche bei der ersten Anordnung in dem positiven Theil des Apparates stattfinden, sind:

$$(Zn\,.\,O) + (ZnO\,.\,SO_3) \text{ oder } (Zn\,.\,O\,.\,SO_3)$$

bei der zweiten:

$$(Zn\,.\,O) + (ZnO\,.\,KO) + (KO\,.\,SO_3)$$

also

$$(ZnO\,.\,KO) + (KO\,.\,SO_3) - (ZnO\,.\,SO_3) = 1{,}28$$

und da (ZnO . SO ) in Lenz'schen Einheiten = 1,11, so hat man:

$$(ZnO\,.\,KO) = 0{,}75$$

Ein Grm. Zinkoxyd würde also, wenn es sich mit Kali verbindet, eine Wärmemenge entwickeln gleich

181,9 Einheiten [1]).

§. 6. Das Gesetz der elektromotorischen Kräfte.

Mehre Physiker, vor allem Fechner, Poggendorff, Lenz und Saweljew, von Rees, haben bewiesen, dafs zwischen den elektromotorischen Kräften verschiedener Volta'scher Anordnungen von Metallen und Flüssigkeiten gewisse Beziehungen vorhanden sind, die eine vollständige Analogie mit der der durch den Contact der Metalle erzeugten elektrischen Spannung darbieten und durch das Gesetz der Volta'schen Spannungsreihe ausgedrückt werden. Nach der Bemerkung auf S. 488 unserer früheren Abhandlung müssen diese Relationen sich wiederfinden in den Formeln für die elektrothermischen Aequivalente der in den Säulen

1) Ich hatte diesen Theil meiner Arbeit schon beendigt, als in den *Comptes rendus* der Auszug einer Abhandlung der HH. Troost und Marié Davy veröffentlich ward, die seitdem in die *Annal. de chimie et de physique*, *Août* 1858, eingerückt ist. In dieser Abhandlung suchen die Verfasser die Wärme zu bestimmen, die sich durch den Act der chemischen Verbindung der Basen KO, NaO, $NH_4O$ mit verschiedenen Säuren entwickelt, indem sie die elektomotorischen Kräfte von Volta'schen Ketten, in denen diese Reactionen stattfinden, messen und dieselben mit der einer Smee'schen Säule vergleichen.

Obgleich der sehr genügende Einklang der nach dieser Methode erhaltenen Wärme-Aequivalente und denen der HH. Favre und Silbermann dasjenige hinlänglich zu beweisen scheint, was ich in diesem Paragraph zu beweisen suchte, so habe ich doch nicht geglaubt, diesen Theil meiner Abhandlung fortlassen zu müssen, weil die HH. Troost und M. Davy den Verlust an elektromotorischer Kraft, welcher die Gasentwicklung ohne chemische Veränderung begleitet, nicht in Rechnung zogen. Die Smee'sche Säule, die ihnen zum Vergleichungsgliede diente, ist gerade eine von denen, deren elektromotorische Kraft nicht proportional ist dem Wärme-Aequivalent der chemischen Actionen, wie sie es angenommen haben. In einer künftigen Abhandlung denke ich diese Frage weitläufiger zu behandeln.

Es sey mir zu bemerken erlaubt, dafs die hauptsächlichsten der im §. 5 meiner Abhandlung behandelten Punkte der physikalischen Section der im September 1857 zu Bonn abgehaltenen Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte mitgetheilt wurden.

stattfindenden chemischen Reactionen. In diesem Paragraphe werden wir beweisen, dafs das Gesetz der elektromotorischen Kräfte eine directe Folge dieser Formeln ist.

Wie wir schon in diesen Ann. Bd. CIII, S. 489 bemerkten, können wir dieses Gesetz nur dann nach der mechanischen Theorie der Elektrolyse discutiren, wann es sich stützt auf Versuche, in welchen die elektromotorische Kraft nicht aufgehoben ist im Rheomotor. Es wird also wiederum die lange Beobachtungsreihe der HH. Lenz und Saweljew seyn, welche uns zu unserer Beweisführung dienen wird. Das elektromotorische Gesetz, welches von diesen Physikern daraus abgeleitet worden, ist das allgemeinste und bestfestgestellte, und die nach der Ohm'schen Methode angestellte Beobachtungsreihe ist die vollständigste, die ich kenne.

Das Gesetz der elektromotorischen Kräfte ist von den Petersburgern Physikern folgendermafsen hingestellt: »Wenn eine Volta'sche Anordnung MF (wo M ein Metall und F eine Flüssigkeit bezeichnet) mit einer anderen $M_1$ $F_1$ eine elektromotorische Kraft K liefert, und mit einer dritten $M_2$ $F_2$ eine elektromotorische Kraft $K_1$, so wird die der Combination von $M_1$ $F_1$ mit $M_2$ $F_2$ ausgedrückt seyn durch $K - K_1$.«

In der Abhandlung der HH. Lenz und Saweljew ist dieses Gesetz auf folgendes Beispiel angewandt: Wenn die Anordnung $M_1$ $F_1$ eine in Kupfervitriol-Lösung getauchte Kupferplatte (Cu V) vorstellt, und $M_2$ $F_2$ eine in Salpetersäure getauchte Platinplatte (Pt $\dddot{N}$), so mufs der Unterschied der elektromotorischen Kräfte, die man beobachtet, wenn diese Anordnungen successive mit einer anderen MF als positiven Elektrode combinirt ist, constant seyn, wie auch MF beschaffen sey. Die Werthe der von den HH. Lenz und Saweljew gefundenen elektromotorischen Kräfte bestätigen dieses Gesetz, für diesen besonderen Fall, auf die vollständigste Weise.

Wenn man die Proportionalität der elektromotorischen Kräfte mit den elektro-thermischan Aequivalenten zugiebt,

so erhält man diefs Gesetz für das angeführte Beispiel durch eine einfache Subtraction. Bezeichnet man allgemein durch *a* das elektro-thermische Aequivalent der chemischen Actionen, die an der positiven Platte stattfinden, so wird die elektromotorische Kraft der Säule ausgedrückt für den ersten Fall durch

$$a - (Cu . O . SO_3) = A,$$

und für den zweiten durch:

$$a - (NO_4 . O) = B.$$

Der Unterschied von $A - B$ ist unabhängig von $a$, und das ist's gerade, was durch das Gesetz der HH. Lenz und Saweljew ausgedrückt wird.

Allein der Beweis der Verträglichkeit dieses Gesetzes mit der mechanischen Theorie der Elektrolyse hat nicht denselben Grad von Einfachheit, wenn es sich um eine andere Folgerung handelt, die man daraus ziehen kann. Gesetzt man habe die elektromotorischen Kräfte der folgenden Combinationen gemessen:

$$\begin{aligned} M\,F - M\,F &= A \\ M\,F - M_1 F_1 &= B \\ M_1 F_1 - M_1 F_1 &= C. \end{aligned}$$

Nach dem eben angeführten Gesetz mufs man haben:

$$B - A = B - C$$

weil man die Anordnung $MF$ ersetzt hat durch $M_1 F_1$, im ersten Fall als negativen Theil, im anderen als positiven Theil des Apparats. Aber die Gleichheit von $B - A$ und $B - C$ läfst sich in keiner Weise aus den Formeln ableiten, welche die elektromotorischen Kräfte in elektro-thermischen Aequivalenten ausdrücken. Sey $MF = Cu\,V$ und $M_1 F_1 = Pt\dddot{N}$, so wird man haben:

$$\begin{aligned} (Cu . O . SO_3) - (Cu . O . SO_3) &= A \\ (Cu . O . SO_3) - (NO_4 . O) &= B \\ -\varphi(Pt) - (NO_4 . O) &= C. \end{aligned}$$

Es wird also A nicht = C seyn, wie es das Gesetz erfordert. Im Allgemeinen mufs, damit Gleichheit stattfinde,

die elektromotorische Anordnung M F, ausgedrückt in elektro-thermischen Aequivalenten, dieselbe seyn, aber von entgegengesetztem Zeichen, wenn diese Anordnung sich in dem positiven oder negativen Theil des Apparats befindet. Aber $Zn\ddot{\dot{S}}$ z. B. giebt in dem ersten Fall die elektromotorische Kraft

$$(Zn . O . SO_3),$$

in dem zweiten

$$-(H . O) - \varphi_1 (Zn).$$

Die Summe dieser Werthe ist, statt Null zu seyn, wie es das Gesetz erfordert, gleich:

$$(Zn . O . SO_3) - (H . O) - \varphi_1 (Zn).$$

Allein die HH. Lenz und Saweljew haben ihr Gesetz nie auf diesen Fall anwandt, ohne nicht eine Einschränkung zu machen. In allen Säulen, in denen eine Gas-Entwicklung an einer der Elektroden stattfindet, besteht, nach ihren Betrachtungen, die beobachtete elektromotorische Kraft aus zwei gesonderten Theilen: 1) aus der eigentlichen elektromotorischen Kraft der Anordnungen M F und $M_1 F_1$, welche die Säule bilden, und 2) aus der Polarisation der Platten in den Gasen, die sich an ihrer Oberfläche entwickeln. Um die erstere isolirt zu erhalten, ziehen sie von der beobachteten elektromotorischen Kraft den Werth der zweiten ab. Zu dem Ende aber haben sie das gemessen, was sie Polarisation der Metalle in den Gasen nennen. Unter dieser Benennung verstehen die HH. Lenz und Saweljew jede Veränderung der elektromotorischen Kraft, welche beobachtet wird, wenn man den Strom durch einen elektrolytischen Apparat gehen läfst, dessen Zellen (positive und negative) dieselben Anordnungen M F enthalten. Die Veränderung der elektromotorischen Kraft einer Kette, die aus der Einschaltung zweier in verdünnte Schwefelsäure getauchte Zinkplatten hervorgeht, repräsentirt sonach die Polarisation des Zinks in Wasserstoffgas. Das elektro-thermische Aequivalent dieser Veränderung ist:

$$(Zn . O . SO_3) - (H . O) - \varphi_1 (Zn).$$

Leicht erkennt man, dafs wenn man diesen Werth abzieht von

$$-(H.O)-\varphi_1(Zn),$$

welcher der von $Zn\ddot{S}$ im negativen Theil des Apparates ist, man wiederum findet

$$-(Zn.O.SO_3)$$

d. h. denselben Werth wie der von $Zn\ddot{S}$ im positiven Theil, aber von entgegengesetztem Zeichen.

Die Polarisationen der übrigen Metalle, die sich mit dem an ihrer Oberfläche entwickelten Sauerstoff verbinden, haben eine analoge Bedeutung. Bezeichnet man diese Metalle mit M, so findet man im Allgemeinen

$$MH=(M.O.SO_3)-(H.O)-\varphi_1(M)$$

woraus folgt, dafs alle diese Werthe abhängen von dem elektro-thermischen Aequivalent der Bildung von Sulfaten dieser Metalle.

Die Formeln für die Polarisation des Platins in Sauerstoff und in Wasserstoff haben eine andere Bedeutung. Nach den HH. Lenz und Saweljew ist die elektromotorische Kraft des Polarisationsstroms, welcher durch die Zersetzung des Wassers zwischen Platinplatten entsteht, die Summe der Polarisationen Pt O (des Platins und Sauerstoff) und Pt H (des Platins und Wasserstoff). Man hat also:

$$Pt\,O+Pt\,H=-(H.O)-\varphi(Pt)-\varphi_1(Pt).$$

Sind die beiden Platten in Salpetersäure getaucht, so entspringt der Verlust an elektromotorischer Kraft einfach aus der Polarisation Pt O. Mithin

$$Pt\,O=-\varphi(Pt)-(NO_4.O).$$

Zieht man diese Gleichung von der vorhergehenden ab, so erhält man:

$$Pt\,H=-(H.O)-\varphi_1(Pt)+NO_4.O).$$

Aus diesen beiden letzten Formeln geht hervor, dafs die Polarisationen Pt O und Pt H abhängen von der Wärme; welche sich entwickelt, wenn die Zersetzungsproducte der Salpetersäure (welche wir im Allgemeinen mit $NO_4.O$ bezeichnet haben) sich wieder vereinigen. Der Werth von

Pt O ist überdiefs unabhängig von dem elektro-thermischen Aequivalent (H . O).

Um endlich das Gesetz der elektromotorischen Kräfte für alle Arten von Säulen, in denen die chemischen Actionen durch verschiedene Formeln vorgestellt werden, zu verificiren, wollen wir die folgenden Gleichungen bilden. Die erste enthält einerseits die von den HH. Lenz und Saweljew angewandten Symbole zur Bezeichnung der in die Säule eintretenden Anordnungen M F, und andererseits die eigentliche elektromotorische Kraft A, welche nach diesen Physikern aus der Verbindung dieser Anordnungen entspringt. Die zweite lehrt kennen die Formel der beobachteten elektromotorischen Kraft E nach den Betrachtungen der HH. Lenz und Saweljew. Wenn keine Gas-Entwicklung in dem Apparate stattfindet, so wird E einfach = A seyn; im entgegengesetzten Fall mufs man zu A ein oder zwei Glieder hinzufügen, welche die Polarisation repräsentiren. Die dritte Gleichung giebt die Formel für E, ausgedrückt in elektro-thermischen Aequivalenten. Substituirt man diefs, so wie die der Polarisationen, welche sind:

$$
\begin{aligned}
\mathrm{Pt\,O} &= -\varphi\,(\mathrm{Pt}) - (\mathrm{NO_4\,.\,O}) \\
\mathrm{Pt\,H} &= -(\mathrm{H.O}) - \varphi_1\,(\mathrm{Pt}) + \mathrm{NO_4\,.\,O}) \\
\mathrm{Pt\,O} + \mathrm{Pt\,H} &= -(\mathrm{H.O}) - \varphi\,(\mathrm{Pt}) - \varphi_1\,(\mathrm{Pt}) \\
\mathrm{M\,H} &= (\mathrm{M\,.\,O\,.\,SO_3}) - (\mathrm{H\,.\,O}) - \varphi_1\,(\mathrm{M}) \\
\mathrm{Pt\,O} + \mathrm{M\,H} &= (\mathrm{M\,.\,O\,.\,SO_3}) - (\mathrm{H\,.\,O}) - \varphi_1\,(\mathrm{M}) \\
&\quad - \varphi\,(\mathrm{Pt}) - (\mathrm{NO_4\,.\,O})
\end{aligned}
$$

in der zweiten und ersten Gleichung erhält man die Formel der Werthe M F so, wie sie in den Tafeln der HH. Lenz und Saweljew berechnet sind. Es ist nun zu beweisen, dafs, in welch eine Säule auch die Anordnungen M F eintreten mögen, man doch immer dieselben Formeln für ihre Werthe findet. Da man immer zweier Anordnungen M F bedarf um den elektrolytischen Apparat zu vervollständigen, so kann man nicht den Werth einer der Anordnungen isoliren. Die HH. Lenz und Saweljew nehmen also für die Anordnung Pt $\ddot{\overline{\mathrm{N}}}$ (Platin-Salpetersäure) einen

Werth $= 0$ an, so dafs der Werth von $M\dddot{S}$ in ihren Tafeln die elektromotorische Kraft der Säule $M\dddot{S} + Pt\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}}$ vorstellt.

Für jede Säule, die uns andere Gleichungen geliefert hat, werden wir die Nummern der Versuche angeben, auf welche die Formeln anwendbar sind.

35. 36. 59. 60. 76. 77.

$$M\dddot{S} - M_1\dddot{S} = A; \quad E = A + M_1 H$$
$$E = (M.O.SO_3) - (H.O) - \varphi_1 (M)$$
$$M\dddot{S} - M_1\dddot{S} = (M.O.SO_3) - (M_1.O.SO_3) \quad \text{I.}$$

---

7. 11. 13. 15. 27. 55. 63. 64. 68.

$$M\dddot{S} - Pt\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}}\,(Au\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}},\ C\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}}) = A; \quad E = A$$
$$E = (M.O.SO_3) - (NO_4.O).$$

Da nach Lenz und Saweljew $Pt\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} = 0$, so hat man

$$Au\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} = C\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} = 0 \quad \text{II.}$$
$$M\dddot{S} = (M.O.SO_3) - (NO_4.O) \quad \text{III.}$$

---

8. 10. 12. 14.

$$Pt\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}}\,(Au\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}},\ C\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}}) - M\dddot{S} = A; \quad E = A + PtO + MH$$
$$E = -(H.O) - \varphi(Pt) - \varphi_1 (M),$$

woraus:

$$Pt\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} = Au\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} = C\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} = 0 \quad \text{IV.}$$
$$-M\dddot{S} = -(M.O.SO_3) + (NO_4.O). \quad \text{V.}$$

---

3.

$$Pt\dddot{S} - M\dddot{S} = A; \quad E = A + PtO + MH$$
$$E = -(H.O) - \varphi(Pt) - \varphi_1 (M)$$
$$Pt\dddot{S} - M\dddot{S} = -(M.O.SO_3) + (NO_4.O) \quad \text{VI.}$$

---

20. 21. 66. 67.

$$Pt\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} - Pt\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}}\,(Au\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}},\ C\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}}) = A; \quad E = A + PtO$$
$$E = -\varphi(Pt) - NO_4.O.$$
$$Pt\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} = Au\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} = C\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} = 0 \quad \text{VII.}$$

---

6. 9.

$$Pt\dddot{S} - Pt\dddot{N} = A;\ E = A + PtO$$
$$E = -\varphi(Pt) - (NO_4 . O)$$
$$Pt\dddot{S} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad VIII.$$

1. 5.

$$PtH_2Cl_2 - Pt\dddot{N} = A;\ E = A + PtCl\ ^{1)}$$
$$E = -(H_2 . Cl_2) + (H . O) - (NO_4 . O)$$
$$PtH_2Cl = -(H_2 . Cl_2) + (H . O) - (NO_4 . O) \quad . \quad IX.$$

2.

$$Pt\dddot{N} - PtH_2Cl_2 = A;\ E = A + PtO + PtH$$
$$E = -\varphi(Pt) - \varphi_1(Pt) - (H . O)$$
$$PtH_2Cl_2 = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad X.$$

37. 38. 39. 40. 41. 42. 52. 72. 73. 74. 75.

$$M\dddot{S} - CuV = A;\ E = A$$
$$E = (M . O . SO_3) - (Cu . O . SO_3)$$
$$M\dddot{S} - CuV = (M . O . SO_3) - (Cu . O . SO_3) \quad . \quad XI.$$

Die Versuche 72—75, bei welchen der negative Theil des Apparats aus einer Schicht Quecksilber in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gebildet war, gehören in diese letztere Kategorie, weil das Salz zersetzt wird, wie das schwefelsaure Kupferoxyd. Die HH. Lenz und Saweljew brachten diese mit Hg Ox bezeichnete Anordnung nicht in den positiven Theil ihres Apparats.

16. 17. 19. 46. 69.

$$Pt\dddot{N} - CuV = A;\ E = A + PtO$$
$$E = -\varphi(Pt) - (Cu . O . SO_3)$$
$$-CuV = -(Cu . O . SO_3) + (NO_4 . O) \quad . \quad . \quad XII.$$

1) In einer Note fügen die HH. Lenz und Saweljew diesem Versuche hinzu: $H_2Cl_2$ ist käufliche concentrirte Salzsäure, daſs $PtCl = 0$, werden wir später sehen. — Ich habe in der Abhandlung keine Anzeige gefunden, auf welche Weise man zu diesem Resultat gekommen ist.

45. 48. 49. 50. 51. 53. 57. 58. 65.

$$M\dddot{S} - M_1\dot{K} = A;\ E = A + M_1 H$$
$$E = (M.O.SO_3) - (H.O) - \varphi_1(M) - (KO.SO_3)$$
$$M\dddot{S} - M_1\dot{K} = (M.O.SO_3) - (M_1.O.SO_3)$$
$$- (KO.SO_3) \quad . \quad . \quad XIII.$$

---

30. 32. 33. 34.

$$Pt\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} - M\dot{K} = A;\ E = A + PtO + MH$$
$$E = -\varphi(Pt) - \varphi_1(M) - (H.O - (KO.NO_5)$$
$$- M\dot{K} = -(M.O.SO_3) + (NO_4.O) - (KO.NO_5) \quad XIV.$$

---

4. 23.

$$Pt\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} - Pt\dot{K} = A;\ E = A + PtO + PtH$$
$$E = -\varphi(Pt) - \varphi_1(Pt) - (H.O) - (KO.NO_5)$$
$$- Pt\dot{K} = -(KO.NO_5) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad XV.$$

---

54. 61. 62.

$$M\dot{K} - M_1\dddot{S} = A;\ E = A + M_1 H$$
$$E = (M.O) + (MO.KO) + (KO.SO_3) - (H.O)$$
$$- \varphi_1(M)$$
$$M\dot{K} - M_1\dddot{S} = (M.O) + (MO.KO) + (KO.SO_3)$$
$$- (M_1.O.SO_3) \quad . \quad XVI.$$

---

18. 31. 56.

$$M\dot{K} - Pt\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} = A;\ E = A$$
$$E = (M.O) + (MO.KO) + (KO.NO_5) - (NO_4.O)$$
$$M\dot{K} = (M.O) + (MO.KO) + KO.NO_5) - (NO_4.O) \quad XVII.$$

---

26. 28. 29. 71.

$$Pt\dot{K} - M\dddot{S} = A;\ E = A + PtO + MH$$
$$E = -\varphi(Pt) - (H.O) - \varphi_1(M) + (KO.SO_3)$$
$$Pt\dot{K} - M\dddot{S} = (KO.SO_3) - (M.O.SO_3) + (NO_4.O) \quad XVIII.$$

---

22. 24.

$$\mathrm{Pt}\,\dot{\mathrm{K}} - \mathrm{Pt}\,\dddot{\mathrm{N}} = \mathrm{A};\; \mathrm{E} = \mathrm{A} + \mathrm{Pt\,O}$$
$$\mathrm{E} = -\varphi(\mathrm{Pt}) + (\mathrm{KO.NO_5}) - (\mathrm{NO_4.O})$$
$$\mathrm{Pt}\,\mathrm{K} = (\mathrm{KO.NO_5}) \;\ldots\ldots\ldots\ldots \quad \mathrm{XIX}$$

---

25. 70.

$$\mathrm{Pt}\,\dot{\mathrm{K}} - \mathrm{Cu\,V} = \mathrm{A};\; \mathrm{E} = \mathrm{A} + \mathrm{Pt\,O}$$
$$\mathrm{E} = -\varphi(\mathrm{Pt}) + (\mathrm{KO.SO_3}) - (\mathrm{Cu.O.SO_3})$$
$$\mathrm{Pt}\,\dot{\mathrm{K}} - \mathrm{Cu\,V} = (\mathrm{KO.SO_3}) - (\mathrm{Cu.O.SO_3}) + (\mathrm{NO_4.O}) \quad . \quad \mathrm{XX.}$$

---

43 44. 47.

$$\mathrm{M\,K} - \mathrm{Cu\,V} = \mathrm{A};\; \mathrm{E} = \mathrm{A}$$
$$\mathrm{E} = (\mathrm{M.O}) + (\mathrm{MO.KO}) + (\mathrm{KO.SO_3}) - (\mathrm{Cu.O.SO_3})$$
$$\mathrm{M}\,\dot{\mathrm{K}} - \mathrm{Cu\,V} = (\mathrm{M.O}) + (\mathrm{MO.KO}) + (\mathrm{KO.SO_3}) - (\mathrm{Cu.O.SO_3}) \quad \mathrm{XXI,}$$

Damit der Werth der Anordnungen immer derselbe sey, darf zwischen diesen Gleichungen keine Unverträglichkeit stattfinden.

Bemerken wir zuvörderst, daſs die Gleichungen II, IV. VII, VIII geben

$$\mathrm{Au}\,\dddot{\mathrm{N}},\; \mathrm{C}\,\dddot{\mathrm{N}},\; \mathrm{Pt}\,\dddot{\mathrm{S}} = 0.$$

In der Taf. V von Lenz und Saweljew findet man

$$\mathrm{Pt}\,\dddot{\mathrm{S}} = -0{,}02;\; \mathrm{Au}\,\dddot{\mathrm{N}} = 006;\; \mathrm{C}\,\dddot{\mathrm{N}} = 0{,}01.$$

Die geringen Abweichungen dieser Zahlen vom Werthe 0 fallen innerhalb der Beobachtungsfehler.

Die Gleichungen III und V geben für $\mathrm{M}\,\dddot{\mathrm{S}}'$ (die elektromotorische Kraft der Säule $\mathrm{M}\,\dddot{\mathrm{S}} - \mathrm{Pt}\,\dddot{\mathrm{N}}$) den Werth

$$(\mathrm{M.O.SO_3}) - \mathrm{NO_4.O}).$$

Diese Gleichung führt zu I. Die Substitution in VI giebt die Gleichung $\mathrm{Pt}\,\dddot{\mathrm{S}} = 0$. Die Summe von III und XII liefert die Gleichung XI. Substituirt man III in der Gleichung XIII, so erhält man XIV. Die Substitution von III in XVIII, und von XII in XX giebt

$$Pt\dot{K} = (KO . SO_3).$$

Diese Gleichung kann als identisch betrachtet werden mit XV und XIX, d. h. mit

$$Pt\dot{K} = (KO . NO_5),$$

weil der geringe Unterschied dieser elektro-thermischen Aequivalente innerhalb der Beobachtungsfehler fällt. Dasselbe gilt von XIV und von der Gleichung

$$-M\dot{K} = -(M.O.SO_3) - (KO.SO_3) + (NO_4.O) \quad (a)$$

welche man durch Substitution von III und XIII erhält.

Die Summe von III und XVI, so wie der Unterschied von XII und XXI giebt:

$$M\dot{K} = (M.O) + (M.O.KO) + (KO.SO_3) - (NO_4.O) \quad (b)$$

während nach XVII:

$$M\dot{K} = (M.O) + (MO.KO) + (KO.NO_5) - (NO_4.O).$$

Diese beiden letzteren sind innerhalb der Genauigkeit der Beobachtungen auch identisch.

Es bleibt nur noch die Gleichungen IX und X zu verificiren:

$$Pt\,H_2\,Cl_2 = -(H_2 . Cl_2) + (H . O) - (NO_4 . O)$$
$$- Pt\,H_2\,Cl_2 = 0.$$

Aus diesen letzten Gleichungen, sowie aus (*a*) und (*b*) geht hervor, dafs es nur die Anordnungen $M\dot{K}$ und $Pt\,H_2\,Cl_2$ sind, deren elektromotorische Kräfte nach ihren Formeln einen verschiedenen Werth darbieten müssen, je nachdem sie in den positiven oder negativen Theil des elektrolytischen Apparats gebracht werden. Diese Ungleichheit mufs sich in den von HH. Lenz und Saweljew erhaltenen Werthen durch eine beträchtliche Abweichung der berechneten von den beobachteten Zahlen kundgeben.

Was die Gleichungen (*a*) und (*b*) betrifft, so findet man, dafs nur zwei Anordnungen $M\dot{K}$ als positiver und negativer Theil angewandt worden sind, nämlich $Cu\dot{K}$ (Kupfer-Kali), welches positiv ist in 47, und negativ in 32, 45, 48, 49, 50 und 51 ist, und $Zn\dot{K}$ (Zink-Kali), welches in 18,

31, 43, 44, 54, 56, 61 und 62 positiv und in 30 und 53 negativ ist.

Nun erkennt man bei der Anordnung $Cu\dot{K}$ bald, dafs die von der Theorie angezeigte Nichtübereinstimmung sich nicht zwischen den beobachteten und berechneten Zahlen darbieten kann. Denn in dem einzigen Versuch 47, wo $Cu\dot{K}$ als positiver Theil in den Apparat eintritt, haben die HH. Lenz und Saweljew eine Sauerstoffgas-Entwicklung beobachtet. Ihren Ansichten gemäfs, müfste man also die beobachtete elektromotorische Kraft der Polarisation $Cu\,O$ berichtigen. Wirklich war es dieser Versuch, wie sie in einer Note bemerken, aus welchem sie diesen Werth von $Cu\,O$ ableiteten, und offenbar war diefs nur dadurch möglich, dafs sie für $Cu\dot{K}$ einen bekannten Werth substituirten. Dieser wurde aus anderen Versuchen abgeleitet, in welchen diese Anordnung als negativer Theil angewandt wurde. Weit entfernt eine bedeutende Abweichung darzubieten, mufs also die beobachtete elektromotorische Kraft nothwendig genau zusammenfallen mit dem berechneten Werth, weil sie nicht zur Berechnung von $Cu\dot{K}$ gedient hat, sondern zu der einer anderen Unbekannten, die in keine andere Gleichung eingeht.

Für die Anordnung $Zn\dot{K}$ haben wir S. 407 in Lenzschen Einheiten erhalten

$$(Zn\,O\,.\,SO.) = 1{,}11$$
$$(Zn\,O\,.\,KO) = 0{,}75.$$

Der Unterschied der Werthe von $Zn\dot{K}$, wenn es successive in dem positiven und negativen Theil des Apparats angewandt wird, ist also 0,36. Die Versuche 18, 31, 43, 44, 54, 56, 61, 62 müssen also für $Zn\dot{K}$ einen Werth geben, der um 0,36 Einheiten kleiner ist als der, welcher aus den Versuchen 30 und 53 hervorgeht.

Die Berechnung dieses Werthes mittelst der Taf. III und IV von Lenz und Saweljew, in welchen die zu eliminirenden Werthe der elektromotorischen Kräfte und Polarisationen aufgeführt sind, giebt:

| | | |
|---|---|---|
| 18. | $Zn\dot{K}$ = | 5,58 |
| 31. | » | 5,49 |
| 43. | » | 5,50 |
| 44. | » | 5,59 |
| 51. | » | 5,54 |
| 56. | » | 5,57 |
| 61. | » | 5,41 |
| 62. | » | 5,47 |
| | Im Mittel | 5,52. |

Die Abweichungen dieser Zahlen von dem Mittelwerth sind ziemlich gering. Dagegen scheinen die beiden Versuche, in denen Zn K als negative Anordnung angewandt ist, die ungenauesten von allen in der Reihe zu seyn. Berechnet man diese Werthe wie vorhin, so findet man:

$$30.\quad Zn\dot{K} = -5,19$$

$$53.\quad Zn\dot{K} = -6,02.$$

Diese Zahlen, die jedenfalls gleich seyn müfsten, weichen so sehr von einander ab, dafs sie nicht zur Verificirung eines Unterschiedes von 0,36 Einheiten, den sie mit der Zahl 5,52 darbieten müfsten, dienlich seyn können. Höchstens könnte man der Bemerkung einigen Werth beilegen, dafs wirklich, wie es die Theorie anzeigt, das Mittel 5,60 höher ist als irgend eine der Zahlen in der vorhergehenden Reihe.

Es bleibt uns nur noch die Anordnung $Pt H_2 Cl_2$ zu untersuchen, welche, in der positiven Zelle angebracht, giebt:

$$Pt H_2 Cl_2 = -(H_2 Cl_2) + (H . O) - (NO_4 . O)$$

und in der negativen:

$$- Pt H_2 Cl_2 = 0$$

Diese Anordnung wurde von den HH. Lenz und Saweljew drei Mal angewandt, nämlich:

$$1.\quad Pt H_2 Cl_2 - Pt \dddot{N} = -0,24$$

$$5.\quad Pt H_2 Cl_2 - Pt \dddot{N} = -0,26$$

$$2.\quad Pt \dddot{N} - Pt H_2 Cl_2 = -5,30$$

Berechnet man $Pt\,H_2\,Cl_2$ nach der Methode dieser Physiker, so erhält man:

$$1.\quad Pt\,H_2\,Cl_2 = -0{,}24$$
$$5.\quad \text{»}\ \text{»}\ \text{»} = -0{,}26$$
$$2.\quad \text{»}\ \text{»}\ \text{»} = -0{,}16.$$

In der Tafel IV von Lenz und Saweljew findet man: —0,26. Es scheint also, als habe ihnen nur der Versuch 5 zur Berechnung dieses Werthes gedient.

Die HH. Favre und Silbermann geben an, dafs ein Grm. Wasserstoff bei der Verbindung mit Chlor 23782 Wärme-Einheiten entwickele. Das elektro-thermische Aequivalent ist also:

$$= 0{,}02478$$

oder in Lenz-Saweljew'schen Einheiten:

$$0{,}02478\ \frac{2{,}41}{0{,}02468} = 2{,}42$$

Ebenso hat man in denselben Einheiten:

$$(H\,.\,O) = 3{,}50.$$

Zur Berechnung der Wärme, welche sich bei Wiedervereinigung der Zersetzungsproducte der Salpetersäure entwickelt, haben wir auf S. 506 unserer früheren Abhandlung erhalten:

$$(Cu\,.\,O\,.\,SO_3) - (NO_4\,.\,O) = 1{,}77$$

und auf S. 500

$$(Cu\,.\,O\,.\,SO_3) = 0{,}03157$$

oder in Lenz-Saweljew'schen Einheiten:

$$(Cu\,.\,O\,.\,SO_3) = 3{,}08.$$

Daraus ergiebt sich

$$(NO_4\,.\,O) = 1{,}31$$

woraus

$$-(H_2\,Cl_2) + (H\,.\,O) - NO_4\,.\,O = -0{,}23$$

Man sieht, dafs dieser Werth, welcher der der elektromotorischen Kraft der Säule $Pt\,H_2\,Cl_2 - Pt\,\dddot{N}$ ist, ausgedrückt in elektro-thermischen Aequivalenten (Lenz'schen Einheiten) genau zusammenfällt mit dem, welchen die HH. Lenz und Saweljew in den Versuchen 1 und 5 erhalten haben.

Die Formel der Säule No. 2, $Pt\ddot{N} - Pt H_2 Cl_2$ ist:

$$-\varphi(Pt) - (H.O) - \varphi_1(Pt)$$

Dieser Werth ist derselbe wie der des Polarisationsstromes zweier Platinplatten in Schwefelsäure. Für diesen letzteren giebt ein directer Versuch der HH. Lenz und Saweljew:

$$-5,46$$

was wenig von — 5,30 abweicht. Man sieht also, dafs die Versuche 1, 2, 5 vollkommen in Einklang mit der Theorie stehen, und dafs durch einen merkwürdigen Zufall die Nichtübereinstimmungen, welche man erwarten mufste, innerhalb der unvermeidlichen Beobachtungsfehler fallen.

In den Formeln auf Seite 414 bis 417 haben wir auf den Unterschied von $\varphi$ (Pt) in Schwefelsäure und Kalilösung nicht Rücksicht genommen. Untersuchen wir zuletzt, wie dieser Unterschied, den wir vernachlässigten, um unsere Formeln nicht zu sehr zu verwickeln, sich in dem Resultat der Berechnungen der HH. Lenz und Saweljew zu erkennen giebt.

Wir haben S. 404 bemerkt, dafs dieser Unterschied die Werthe von $(KO.SO_3)$ und $(KO.NO_5)$ ungleich machen mufs, je nachdem sie bestimmt wurden durch Versuche, in welchen die Kalilösung sich in dem positiven oder dem negativen Theil des Apparats befindet. Es werden also die Werthe von $Pt\dot{K}$ seyn, welche bei den Versuchen im ersten Fall zu klein, und im zweiten zu grofs sind. In der Tafel IV von Lenz und Saweljew findet man:

$$Pt\dot{K} = 1,20$$

Diese Zahl, welche mit der von uns für die positiven Anordnungen berechneten übereinstimmt, zeigt an, dafs lediglich diese letzteren von den HH. Lenz und Saweljew zur Fixirung dieses Werthes benutzt wurden. Wenn diese Zahl angewandt wird zur Berechnung der elektromotorischen Kraft der Säulen, in welchen $Pt\dot{K}$ als negative Anordnung angewandt ist, so mufs man also einen negati-

ven Werth finden, gröfser als der durch den Versuch gegebene. Berechnet man nun mittelst der Tafeln den Versuch 23, so findet man:

| | Beobachtung | Rechnung |
|---|---|---|
| $\mathrm{Pt}\dddot{\mathrm{N}} - \mathrm{Pt}\dot{\mathrm{K}}$ . . | — 7,31 . . . | — 7,36 |

Diefs Resultat scheint das Gegentheil von dem, was man erwarten mufste, anzudeuten; allein man mufs erwägen, dafs man in dieser letzten Berechnung die elektromotorische Kraft der Glieder

$$-\mathrm{Pt}\dot{\mathrm{K}} - \mathrm{PtO} - \mathrm{PtH}$$

vergleicht, und dafs man in den Tafeln findet:

$$\mathrm{PtO} = 2{,}49$$
$$\mathrm{PtH} = 3{,}67$$

woraus folgt

$$\mathrm{PtO} + \mathrm{PtH} = 6{,}16,$$

während ein directer Versuch die weit geringere Zahl 5,46 ergeben hat. Man sieht, dafs die HH. Lenz und Saweljew einen anderen Werth für diese Polarisation angenommen haben, und dafs nur die Beobachtungen 2, 4 und 23 ihn liefern konnten. Bei diesen beiden letzten haben sie zur Berechnung von PtH den Werth von $\mathrm{Pt}\dot{\mathrm{K}}$ substituiren müssen, so dafs der Unterschied des absoluten Werths von $+\mathrm{Pt}\dot{\mathrm{K}}$ und mit $-\mathrm{Pt}\dot{\mathrm{K}}$ versteckt ist in dem neuen Werth von PtH. Deshalb verräth sich der Mifsklang zwischen den berechneten und beobachteten Zahlen nur in dem Versuche 2

$$\mathrm{Pt}\dddot{\mathrm{N}} - \mathrm{Pt}\,\mathrm{H_2}\,\mathrm{Cl_2}$$

Um die elektromotorische Kraft dieser Säule zu berechnen, haben die HH. Lenz und Saweljew für PtO und PtH die zu grofse Zahl 6,16 angenommen, welche den Unterschied zwischen den berechneten und beobachteten Zahlen bis zu 0,60 Einheiten erhebt (dem gröfsten von allen in ihrer Tafel), obgleich der Fehler, wie wir vorhin bemerkten, nur 0,16 Einheiten beträgt.

Schliefsen wir, dafs das Gesetz der elektromotorischen Kräfte, wie es von den HH. Lenz und Saweljew aufgestellt ist, und wenn man wie sie die Polarisationsströme berechnet, in der grofsen Mehrheit von Fällen mit den Formeln für die elektro-thermischen Aequivalente der elektromotorischen Kräfte verträglich ist, und sich in diesen Fällen aus diesen Formeln durch eine einfache Addition und Subtraction ableiten läfst. In den Fällen, wo das Gesetz der elektromotorischen Kräfte nach der Theorie mangelhaft ist, geben die Versuche der HH. Lenz und Saweljew die daraus entspringende Abweichung zwischen Rechnung und Versuch auf die evidenteste Weise zu erkennen und ermangeln niemals die mechanische Theorie der Elektrolyse zu bestätigen.

Leiden, im September 1858.

---

## IV. *Ueber das Schwefelniob; von Heinr. Rose.*

Wie das Schwefeltantal kann auch das Schwefelniob nach verschiedenen Methoden dargestellt werden. Da aber die Niobsäure leichter als die Tantalsäure reducirbar ist, so kann sie nicht nur durch Schwefelkohlenstoff, sondern auch schon durch Schwefelwasserstoff in die Schwefelverbindung verwandelt werden, was bei der Tantalsäure nicht gelingt.

1) *Schwefelniob durch Behandlung der Niobsäure vermittelst Schwefelkohlenstoffs erhalten.*

Schon bei der ersten Einwirkung des Schwefelkohlenstoffdampfs auf die glühende Niobsäure färbt sich dieselbe dunkelgrau, und es findet dann auch sogleich eine Abscheidung von Schwefel statt, die während der ganzen Operation sich zeigt. Wenn die Säure indessen fast gänzlich in

Schwefelmetall verwandelt worden ist, wird die Abscheidung des Schwefels schwächer und hört endlich ganz auf. Wenn aber die Zersetzung beendet, das Ganze erkaltet ist und man das Gewicht der Schwefelverbindung genommen hat, so zeigt sich wiederum eine geringe Abscheidung von Schwefel, wenn man von Neuem die Verbindung in Schwefelkohlenstoffdampf erhitzt. Diefs rührt aber nur davon her, dafs es nicht möglich ist, durch diesen alle atmosphärische Luft aufs vollkommenste auszutreiben, ehe man das Schwefelniob von Neuem zu erhitzen anfängt.

Wegen der leichteren Reducirbarkeit der Niobsäure gelingt es, dieselbe schon in Apparaten aus schwer schmelzbarem Glase in die Schwefelverbindung umzuwandeln, und der oben beschriebene Versuch, der nur angestellt wurde um zu sehen, ob beim Rothglühen Schwefel bei der Erzeugung des Schwefelniobs abgeschieden wird, geschah in denselben. Besser aber ist es, ein Weifsglühen bei der Darstellung anzuwenden und die Operation in einem Porcellanrohre vorzunehmen, das man in einem gut ziehenden Windofen erhitzt. Man schiebt ein Porcellanschiff mit der Niobsäure in das Rohr.

Das erhaltene Schwefelniob schillert zwar etwas ins grünliche, ist aber beim Reiben in einem Agatmörser vollkommen schwarz, wodurch es sich wesentlich von dem Schwefeltantal unterscheidet. Beim Reiben nimmt es metallischen Glanz an. Es leitet die Elektricität.

I. 1,950 Grm. Niobsäure in einer Kugelröhre von schwer schmelzbarem Glase so lange mit Schwefelkohlenstoffdampf erhitzt, bis das Gewicht des erhaltenen Schwefelmetalls sich nicht mehr verändert, gaben 2,108 Grm. Schwefelniob.

II. 3,040 Grm. Niobsäure in einer Porcellanröhre in der Weifsglühhitze mit Schwefelkohlenstoffdampf behandelt, gaben 3,314 Grm. Schwefelniob. Der Dampf des Schwefelkohlenstoffs wurde auf die Weise in das Porcellanrohr geleitet, dafs ein Strom von trockenem Wasserstoffgas durch den Schwefelkohlenstoff geleitet wurde, welcher so

viel Dampf davon verflüchtigte, als nöthig war, um die Niobsäure zu zersetzen.

Im ersten Versuche haben 100 Th. Niobsäure 108,00 Th., im zweiten 109,01 Th. Schwefelniob gegeben.

Bei der Darstellung des Schwefelniobs im Porcellanschiff konnte man deutlich, beim Herausziehen derselben, im Porcellanrohr einen geringen unwägbaren schwarzen Anflug bemerken. Dieser rührt nicht davon her, dafs das Schwefelniob bei sehr hoher Temperatur etwas flüchtig ist, oder dafs eine kleine Menge des Schwefelmetalls durch den Strom des Wasserstoffgases und des Schwefelkohlenstoffs fortgerissen wurde, den man nur langsam durch das Rohr leitete, sondern er bestand in etwas Kohle, welche durch die Einwirkung des Wasserstoffs bei einer sehr hohen Temperatur sich aus dem Schwefelkohlenstoff ausgeschieden hatte. Es konnte in der That auch die Bildung von etwas Schwefelwasserstoffgas bemerkt werden.

Beim Glühen des erhaltenen Schwefelniobs beim Zutritt der Luft konnte man deutlich einen geringen weifsen Rauch bemerken, der während des Röstens aufstieg. Um die Entstehung desselben möglichst zu vermeiden, mufs anfangs eine sehr geringe Hitze angewandt werden. Er besteht nicht, oder nur zum Theil aus Schwefeldampf. Man bemerkt ihn beim Rösten ähnlicher Schwefelmetalle, wie z. B. beim Schwefelzinn, das durch die Löthrohrflamme erhitzt, einen weifsen Beschlag auf der Kohle giebt. Da das Schwefelniob und das Schwefelzinn ebenso wenig flüchtig sind, wie die Niobsänre und das Zinnoxyd, so mufs der Rauch wahrscheinlich von Verbindungen der metallischen Säuren mit Schwefelsäure herrühren. Er ist indessen aufserordentlich unbedeutend, wenn man anfangs sehr vorsichtig das Schwefelmetall nur schwach erhitzt und kann, wie wir weiter unten sehen werden, dann oft ganz vermieden werden.

Aus diesem Grunde aber erhielt man häufig einen kleinen Verlust an Niobsäure, wenn man das erhaltene Schwefelniob durch Erhitzen beim Zutritt der Luft wieder in Niobsäure verwandelte. Als die 3,314 Grm. Schwefelniob

von dem zweiten Versuche, welche aus 3,040 Grm. Niobsäure erhalten worden waren, durchs Glühen an der Luft wiederum in Niobsäure verwandelt wurden, konnten nur 3,028 Grm. daraus erhalten werden. Es hatte also ein Verlust von 0,4 Proc. statt gefunden, der von dem oben erwähnten Umstand herrührt.

Nimmt man in der Niobsäure einen Gehalt von 24,68 Proc. Sauerstoff an, so war das in den beiden Versuchen erhaltene Schwefelniob folgendermafsen zusammengesetzt:

| | I | II. |
|---|---|---|
| Niob . | 69,69 | 69,10 |
| Schwefel | 30,31 | 30,90 |
| | 100,00 | 100,00. |

Ich habe schon bei dem Schwefeltantal auseinandergesetzt, dafs dasselbe nicht der Tantalsäure analog zusammengesetzt ist, und weniger Schwefel enthält, als eine Schwefelverbindung die der Säure entspricht. Dasselbe findet auch beim Schwefelniob statt. Es wird diefs auch schon dadurch bewiesen, dafs bei der Bereitung desselben vermittelst Schwefelkohlenstoffs in mäfsiger Rothgluht beständig Schwefel frei wird, was erst dann aufhört, wenn die Niobsäure sich vollständig in Schwefelniob verwandelt hat.

Obgleich beim zweiten Versuch eine kleine Fehlerquelle nachgewiesen werden kann, so weicht das Resultat desselben nicht sehr von dem des ersten Versuchs ab. Es ist indessen nicht wahrscheinlich, dafs das erhaltene Schwefelniob eine Verbindung nach bestimmten Verhältnissen sey. Die möglichen Verbindungen des Niobs mit dem Schwefel haben der Berechnung nach folgende Zusammensetzung:

| | Nb + 2S. | 2Nb + 3S. | Nb + S. |
|---|---|---|---|
| Niob . | 60,41 | 67,05 | 75,32 |
| Schwefel | 39,59 | 32,95 | 24,68 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Das erhaltene Schwefelniob hat weniger Schwefel als 2 Nb + 3 S und konnte daher eine Verbindung von 4 Nb + 5 S, oder vielmehr $Nb^2 S^3 + 2 Nb S$ seyn, welche im Hundert zusammengesetzt ist aus:

| | |
|---|---|
| Niob . . . | 70,94 |
| Schwefel . | 29,56 |
| | 100,00. |

Wenn man indessen bedenkt, dafs beim Rothglühen und noch mehr beim Weifsglühen sich nur eine niedrige Schwefelungsstufe des Niobs bilden mufste, die aber während des sehr allmählichen Erkaltens in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoffdampf wieder Schwefel aufnehmen konnte, so ist es nicht wahrscheinlich, dafs sich eine Verbindung nach einfachen bestimmten Verhältnissen habe bilden können.

Da mir die Untersuchung des Schwefelniobs, aus später anzuführenden Gründen, von einer grofsen theoretischen Wichtigkeit erschien, so wurde die Darstellung und die Untersuchung noch mehrmals wiederholt, besonders auch, weil ich später die Bemerkung gemacht hatte, dafs die Umwandlung der Niobsäure in Schwefelniob vermittelst des Schwefelkohlenstoffs besser gelingt, wenn letzterer nicht durch einen Strom von trockenem Wasserstoffgas sondern durch Kohlensäuregas über die glühende Niobsäure geleitet wird und diese in demselben erkaltet. Es zeigt sich dann nicht der schwarze Anflug von Kohle.

Zu den folgenden zwei Versuchen wurde Niobsäure genommen, welche aus dem Chloride bereitet worden war. Die beiden Mengen der Säure waren aber von verschiedenen Bereitungen.

I. 3,333 Grm. Niobsäure gaben durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff beim Weifsglühen 3,675 Grm. Schwefelniob und diese durch Rösten wiederum 3,303 Grm. Niobsäure.

II. 1,929 Grm. Niobsäure gaben 2,126 Grm. Schwefelniob, welche durchs Rösten sich (ohne Verlust) in 1,929 Grm. Niobsäure verwandelten.

100 Th. Niobsäure hatten also beim ersten Versuche 110,26 Th. und beim zweiten Versuche 110,21 Th. Schwefelniob gegeben.

Die beiden Mengen von erhaltenem Schwefelniob haben folgende Zusammensetzung:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Niob . | 68,33 | 68,30 |
| Schwefel | 31,67 | 31,70 |
| | 100,00 | 100,00. |

Sie enthielten also nur etwas weniger Schwefel als der Verbindung $Nb^2 S^3$ entspricht, obgleich doch während des langsamen Erkaltens Schwefel aus dem Schwefelkohlenstoff hätte aufgenommen werden können.

Ich habe mich indessen noch nicht mit diesen Versuchen begnügt, sondern noch eine Reihe von anderen angestellt, bei denen besonders auch auf die Dichtigkeit der durch das Rösten erhaltenen Säuren Rücksicht genommen wurde.

Die zu diesen Versuchen angewandte Niobsäure war aus einem sehr reinen Chloride dargestellt worden und von deutlich krystallinischem Ansehen. Sie hatte das specifische Gewicht 6,175. Sie wurde drei Stunden einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoff ausgesetzt, welcher durch Kohlensäuregas über dieselbe beim starken Weifsglühen geleitet wurde, worauf das Ganze sehr allmählich in derselben Atmosphäre erkaltete. Das erhaltene Schwefelniob erschien deutlich krystallinisch, was fast schon mit blofsen Augen wahrgenommen werden konnte. Es zeigte diese krystallinische Beschaffenheit besonders nur in dem Theile des Porcellanschiffchens, welches den einströmenden Gasen zunächst lag. Die Farbe des Schwefelmetalls war schwarz, es schillerte jedoch mit einem gelbgrünen Glanze.

3,650 Grm. der Niobsäure gaben 3,999 Grm. Schwefelniob, und diefs durchs Rösten wiederum 3,626 Grm. Niobsäure. Der Verlust der durchs Rösten entstand betrug also 0,66 Proc. Die Dichtigkeit der erhaltenen Säure war aber nur 6,0405, also geringer, als die der angewandten.

Die Zusammensetzung des erhaltenen Schwefelniobs ist:

| | |
|---|---|
| Niob . | 68,92 |
| Schwefel | 31,08 |
| | 100,00, |

also übereinstimmend wie in früheren Versuchen.

Diese durch Rösten erhaltene Niobsäure wurde wiederum drei Stunden hindurch bei Weifsglühhitze dem Schwefelkohlenstoffdampf ausgesetzt, der durch Kohlensäuregas über die metallische Säure geleitet wurde. Als aber nach dieser Zeit die Rothglühhitze eintrat, wurde mit dem Zuleiten des Schwefelkohlenstoffs eingehalten und nur reines Kohlensäuregas über die nach und nach sich erkältende Säure geführt. Das erhaltene Schwefelmetall hatte eine gelblich grüne Farbe.

3,274 Grm. der Niobsäure (von der Dichtigkeit 6,040) gaben 3,518 Grm. Schwefelniob und diefs durch Rösten 3,236 Grm. Niobsäure. Der Verlust war diesmal also bedeutender als gewöhnlich und betrug 1,16 Proc. Das specifische Gewicht der durchs Rösten erhaltenen Säure war 5,683; die Dichtigkeit hatte sich also diesmal sehr bedeutend verringert.

Das erhaltene Schwefelniob hatte die Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Niob . | 70,10 |
| Schwefel | 29,90 |
| | 100,00. |

Die erhaltene Säure wurde nochmals beim Weifsglühen 2 Stunden hindurch mit Schwefelkohlenstoffdampf, der durch Kohlensäuregas darüber geleitet wurde, behandelt, dann mit Kohlensäure allein; der Strom derselben wurde beim Erkalten immer schwächer und hörte endlich ganz auf, so dafs sehr allmählich nach und nach atmosphärische Luft in das Porcellanrohr treten konnte. Das Rösten des erzeugten Schwefelniobs geschah so auf die langsamste Weise und es wurde ein Verlust dabei vermieden. 3,210 Grm. der Niobsäure (von der Dichtigkeit 3,683) wogen nach diesem allmählichen Rösten 3,209 Grm. Die erhaltene Säure hatte ein noch etwas geringeres specifisches Gewicht; sie zeigte die Dichtigkeit 5,680.

3,209 Grm. dieser durch Rösten erhaltenen Niobsäure

Die beiden Mengen von erhaltenem Schwefelniob haben folgende Zusammensetzung:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Niob . | 68,33 | 68,30 |
| Schwefel | 31,67 | 31,70 |
| | 100,00 | 100,00. |

Sie enthielten also nur etwas weniger Schwefel als der Verbindung $Nb^2 S^3$ entspricht, obgleich doch während des langsamen Erkaltens Schwefel aus dem Schwefelkohlenstoff hätte aufgenommen werden können.

Ich habe mich indessen noch nicht mit diesen Versuchen begnügt, sondern noch eine Reihe von anderen angestellt, bei denen besonders auch auf die Dichtigkeit der durch das Rösten erhaltenen Säuren Rücksicht genommen wurde.

Die zu diesen Versuchen angewandte Niobsäure war aus einem sehr reinen Chloride dargestellt worden und von deutlich krystallinischem Ansehen. Sie hatte das specifische Gewicht 6,175. Sie wurde drei Stunden einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoff ausgesetzt, welcher durch Kohlensäuregas über dieselbe beim starken Weifsglühen geleitet wurde, worauf das Ganze sehr allmählich in derselben Atmosphäre erkaltete. Das erhaltene Schwefelniob erschien deutlich krystallinisch, was fast schon mit blofsen Augen wahrgenommen werden konnte. Es zeigte diese krystallinische Beschaffenheit besonders nur in dem Theile des Porcellanschiffchens, welches den einströmenden Gasen zunächst lag. Die Farbe des Schwefelmetalls war schwarz, es schillerte jedoch mit einem gelbgrünen Glanze.

3,650 Grm. der Niobsäure gaben 3,999 Grm. Schwefelniob, und diefs durchs Rösten wiederum 3,626 Grm. Niobsäure. Der Verlust der durchs Rösten entstand betrug also 0,66 Proc. Die Dichtigkeit der erhaltenen Säure war aber nur 6,0405, also geringer, als die der angewandten.

Die Zusammensetzung des erhaltenen Schwefelniobs ist:

bleibt ganz in der Röhre, in welcher sich das angewandte Chlorid befand, und es wird fast nichts davon ausgetrieben, wie diefs bei der Darstellung des Schwefeltantals aus dem Tantalchlorid der Fall ist. Deshalb kann man sich bei der Erzeugung des Schwefelniobs auf diese Weise leicht von der Abscheidung von Schwefel überzeugen, welche nicht füglich der Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases durch die Hitze zugeschrieben werden konnte, da dieselbe bei dieser Operation nicht dazu hinreichend stark angewandt wurde.

Bei dieser Zersetzung zeigt sich wie bei der des Tantalchlorids keine Spur von Wasser.

Die Operation wurde immer so lange fortgesetzt, bis keine Entwickelung von Chlorwasserstoffgas mehr wahrzunehmen war. Das Schwefelniob erkaltete in dem Strome von Schwefelwasserstoffgas.

Das erhaltene Schwefelmetall war von rein schwarzer Farbe und von dichter Beschaffenheit. Durchs Reiben im Agatmörser blieb die Farbe rein schwarz. Es liefs sich sehr gut vom Glase trennen.

Nach einer Bereitung wurde das erhaltene Schwefelniob in eine Kugelröhre gebracht, und von Neuem in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas erhitzt. Es entwickelte sich keine Spur von Chlorwasserstoffgas, aber eine sehr kleine Menge von Schwefel. Dessen ungeachtet hatte sich das Gewicht des Schwefelmetalls, als nach dem gänzlichen Erkalten ein Strom von trockner Luft durch den Apparat geleitet worden war, nicht verändert.

Das Schwefelniob von zwei ganz verschiedenen Bereitungen wurde zuerst auf die Weise untersucht, dafs es durchs Glühen beim Zutritt der Luft in Niobsäure verwandelt wurde.

Wird dieses Schwefelniob bei 100° C. erhitzt, so verändert es sich auch nach 3 Stunden nicht am Gewicht. Bei 160° ist es schwarz, hat aber um einige Milligramme am Gewicht zugenommen. Selbst bei 230° ist es noch schwarz, hat aber um 5 Proc. am Gewicht zugenommen, und giebt

dann einen Rauch von Schwefel. Bei 250° vermehrt sich derselbe bedeutend, und beim Oeffnen des Tiegels entzündet sich der Schwefel. Beim ferneren Glühen, wenn das Schwefelniob sich in Niobsäure verwandelt hat, nimmt das Gewicht ab.

Bei dem einen Versuch gaben 0,911 Grm. des Schwefelniobs 0,800 Grm. Niobsäure.

In einem zweiten Versuche wurden aus 0,409 Schwefelniob 0,360 Grm. Niobsäure erhalten.

Die hiernach berechnete Zusammensetzung des Schwefelniobs ist folgende:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Niob | 66,15 | 66,26 |
| Schwefel | 33,85 | 33,74 |
| | 100,00 | 100,00. |

Das aus dem Chlorniob dargestellte Schwefelniob hat also einen gröfseren Schwefelgehalt, als das durch Schwefelkohlenstoff erzeugte, offenbar weil bei seiner Bereitung eine geringere Hitze angewandt zu werden braucht. Die Zusammensetzung nähert sich der von $2\,Nb + 3\,S$. Aber aus Gründen, die später entwickelt werden sollen, können wir uns diese Schwefelverbindung nicht auf diese Weise zusammengesetzt denken, sondern müssen annehmen, dafs sie wahrscheinlich die Zusammensetzung $Nb\,S^2 + Nb\,S$ habe.

Das Schwefelniob wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Chlorgas gar nicht angegriffen, wodurch es sich wesentlich von dem aus Tantalchlorid dargestellten Schwefeltantal unterscheidet. Auch wenn länger als 12 Stunden das Chlorgas darüber geleitet wird, so behält es vollkommen seine schwarze Farbe, obgleich es sich durch Condensation des Chlorgases etwas erwärmt. Beim schwachen Erhitzen verwandelt sich aber die Oberfläche des Schwefelniobs in eine dunkelgelbe wollige Masse von einer Verbindung von Niobchlorid und Chlorschwefel, die beim stärkeren Erhitzen zu einer dunkelgelben Flüssigkeit schmilzt und dann sublimirt. Wird die gelbe Masse verflüchtigt,

so kommt das unzersetzte Schwefelniob mit schwarzer Farbe zum Vorschein. Nach beendeter Zersetzung blieb nur eine höchst geringe Menge von Niobsäure von weifser Farbe zurück, welche offenbar im Schwefelmetall nicht präexistirte, sondern durch etwas atmosphärische Luft im Chlorgase entstanden seyn kann.

Das gelbe Sublimat wurde in eine Vorlage mit Wasser getrieben, die mit einer zweiten in Verbindung stand. Die Flüssigkeit wurde so lange einer gelinden Wärme ausgesetzt, bis sie nicht mehr nach freiem Chlorgas roch, wodurch sich die Niobsäure abgeschieden hatte. Das Ganze wurde filtrirt, und als die Niobsäure aufs Filtrum gebracht worden, das unter dem Trichter stehende Glas gewechselt, und die Säure mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron übergossen und damit ausgewaschen. Dadurch wird etwas Niobsäure gelöst, aber die Entfernung der Schwefelsäure aus der Niobsäure geht so leicht und schnell von statten, dafs nach einem halbstündigen Auswaschen mit der sehr verdünnten Lösung des kohlensauren Natrons alle Schwefelsäure aus der Niobsäure entfernt ist. Uebergiefst man dann die auf dem Filtrum befindliche Niobsäure einige Male mit reinem Wasser und prüft das Waschwasser vermittelst Chlorbaryums, so erhält man keine Spur einer Reaction auf Schwefelsäure.

Die durchs Auswaschen mit kohlensaurem Natron erhaltene Flüssigkeit enthält etwas Niobsäure und Schwefelsäure: sie wurde durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, bis zur Abscheidung der Niobsäure erhitzt und dann filtrirt. Die mit kohlensaurem Natron ausgewaschene Niobsäure wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, bis zum Kochen mit derselben erhitzt, aufs Filtrum gebracht und mit heifsem Wasser ausgewaschen. Auch die von der Niobsäure zuerst filtrirte Flüssigkeit wurde, um zu sehen, ob sie Niobsäure enthielt, mit kohlensaurem Natron übersättigt, und zur Trocknifs eingedampft. Der Rückstand löste sich aber vollständig in Wasser auf, ohne eine Spur von Niobsäure ungelöst zu lassen. Sämmtliche von

der Niobsäure abfiltrirte Flüssigkeiten wurden vereinigt, und aus ihnen die Schwefelsäure vermittelst Chlorbaryums gefällt.

0,745 Grm. Schwefelniob gaben auf diese Weise behandelt 0,652 Grm. Niobsäure und 1,673 Grm. schwefelsaure Baryterde. Diefs ist im Hundert

| | |
|---|---|
| Niob | 66,04 |
| Schwefel | 30,87 |
| | 96,91. |

Während die Analyse die richtige Menge des Niobs gegeben hatte, war beim Schwefel ein Verlust von 3 Proc. Wenn derselbe auch sehr bedeutend ist, so mufs man bedenken, dafs es schwer oder unmöglich ist, wahrzunehmen, ob der Schwefel durch Chlorgas in einer Flüssigkeit, die zugleich eine bedeutende Menge einer unlöslichen Substanz suspendirt enthält, vollständig zu Schwefelsäure oxydirt sey. Der Zweck der Analyse des Schwefelniobs, auf diese Weise angestellt, sollte aber nur der seyn, eine Controle für die auf andere Weise gefundene Zusammensetzung zu erhalten, und dieser wurde erreicht.

Es wurde noch eine zweite Analyse des Schwefelniobs und zwar vermittelst einer Mengung von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure angestellt. Das Schwefelniob wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht davon angegriffen, und auch beim Erhitzen verändert es sich sehr wenig, wenn die Chlorwasserstoffsäure nicht sehr concentrirt angewandt wird; aber auch dann geht die Oxydation so langsam von statten, dafs bei stets wiederholten Zusätzen von chlorsaurem Kali ein Erhitzen bis zum Kochen von zwei Tagen erfordert war, um eine nur kleine Menge des Schwefelmetalls zu oxydiren. Selbst nach dieser Zeit war die ausgeschiedene Niobsäure nicht rein weifs, sondern etwas graulich von etwas unzersetztem Schwefelniob.

Die saure Flüssigkeit wurde nach Uebersättigung mit kohlensaurem Natron bis zur Trocknifs abgedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, die ungelöste Niobsäure abfiltrirt, zuerst mit einer verdünnten Lösung von kohlen-

saurem Natron, und dann mit Wasser so lange ausgewaschen, bis im Waschwasser durch Chlorbaryum und Chlorwasserstoffsäure keine Schwefelsäure mehr entdeckt werden konnte, was in kurzer Zeit erreicht war. Die filtrirte Flüssigkeit wurde darauf durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, die dabei sich ausscheidende sehr geringe Menge von Niobsäure abgeschieden, und dann die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt.

Die mit kohlensaurem Natron ausgewaschene Niobsäure wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, durchs Erhitzen abgeschieden, zu der vorher erhaltenen hinzugefügt und mit heifsem Wasser ausgewaschen.

Es wurden auf diese Weise aus 0,630 Grm. Schwefelniob 0,565 Grm. Niobsäure und 1,404 Grm. schwefelsaure Baryterde erhalten. Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Niob | 67,46 |
| Schwefel | 30,63 |
| | 98,09. |

Auch bei dieser Analyse ist die Menge des Schwefels aus den oben angeführten Gründen zu gering ausgefallen; die Menge des Niobs aber noch etwas gröfser als bei den früheren Versuchen, wohl durch die grofse Menge des Kalisalzes, das hinzugefügt werden mufste.

3) *Schwefelniob durch Behandlung der Niobsäure vermittelst Schwefelwasserstoff erhalten.*

Während man aus der Tantalsäure vermittelst des Schwefelwasserstoffgases bei erhöhter Temperatur nicht Schwefeltantal erhalten kann, gelingt diefs bei der Niobsäure, indessen doch schwer vollkommen. Bei starkem Rothglühen bildet sich, wenn das Gas über die Niobsäure geleitet wird, Schwefel und Wasser, aber es wurde zuerst, ehe letzteres sich zeigte, der Schwefel bemerkt, der also, zum Theil gewifs, durch die Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases bei erhöhter Temperatur sich ausgeschieden hatte. Wegen dieser Ausscheidung des Schwefels konnte die Menge des gebildeten Wassers nicht richtig bestimmt werden.

Die Operation wurde so lange fortgesetzt, bis kein Wasser bei starkem Rothglühen sich mehr zeigte. Es wurde ein ganz schwarzes Schwefelniob erhalten.

1,099 Grm. des auf diese Weise erhaltenen Schwefelniobs gaben durchs Glühen beim Zutritt der Luft, wobei sie mit Schwefelflamme brannten, 1,060 Grm. Niobsäure. War das erhaltene Schwefelniob frei von Niobsäure, was übrigens nicht wahrscheinlich ist, so bestand es im Hundert aus:

| | |
|---|---|
| Niob | 72,61 |
| Schwefel | 27,39 |
| | 100,00. |

4) *Schwefelniob durch Behandlung des niobsauren Natrons vermittelst Schwefelwasserstoff erhalten.*

Wird das niobsaure Natron beim Rothglühen mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, so wird die Säure im Salze nur sehr unvollkommen in Schwefelniob verwandelt. Da dasselbe kein Sulphid ist, so verbindet es sich mit dem entstehenden Schwefelnatrium nicht zu einem Schwefelsalze. Das Natron des Salzes bildet Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium, das durch Wasser ausgewaschen werden kann, wobei das Schwefelniob zurückbleibt, welches aber noch sehr viel niobsaures Natron enthält, das durchs Glühen ganz unlöslich geworden und sich in ein saures in Wasser unlösliches Salz umgewandelt hatte. Der Rückstand ist nur bräunlich. Während der Operation hat sich nicht viel freier Schwefel abgeschieden, weil überhaupt nur wenig Schwefelniob sich erzeugt hat.

## V. *Die Meteoriten und die Kometen nach ihren gegenseitigen Beziehungen; vom Freiherrn von Reichenbach.*

---

### VI.

**Der schöne Komet, dessen Anwesenheit uns jüngst erfreute, gab reichlichen Anlafs zu Nachforschungen über die Natur seiner Beschaffenheiten, und diefs streift so nahe an das Wesen der Meteoriten heran, dafs es für den, dem eine Meteoritensammlung vor Augen liegt, unmöglich wird, die nahen Wechselbeziehungen zwischen beiden zu übersehen, und noch weniger, sie zu übergehen. Unglücklicher Weise giebt es nur wenige Menschen, die in der günstigen Lage** sind, über eine gröfsere Anzahl von Meteoriten mit Bequemlichkeit verfügen zu können; gerade darin finde ich denn für mich eine Art von Beruf, über die Beziehungen, die zwischen Meteoriten und Kometen sich herausstellen, einige öffentliche Worte zu wagen.

Bekannt ist, dafs die Kometen, sowohl der Kern als der Schweif, durchsichtig sind. Ebenso weifs Jedermann, dafs das Licht ungebrochen durch jeden Kometen hindurchgeht, seine Substanz also weder luftförmig, noch tropfbarflüssig seyn kann. Man hat ferner ausgemittelt, dafs ihr Licht polarisirt zu uns gelangt, folglich kein eigenes, sondern entlehntes und zwar für uns von der Sonne erborgtes ist. Wir wissen dann, dafs die Kometen keine Phasen haben, dafs sie keine Störungen bewirken und endlich haben wir uns überzeugt, dafs der Donati'sche Komet, wie alle seine vorangegangenen Brüder, weder an Umrifs, noch an innerer Gestaltung sich gleich bleibt, sondern jeden Tag, nach Piazzi fast jede Stunde, in mehr oder minder veränderten Zustande sich uns darstellt. Dazu kommt noch, dafs man nicht nur das specifische Gewicht aller Kometen überaus gering gefunden, sondern dafs auch ihr absolutes bisweilen

so schwach ist, dafs man sehr kleine Kometen sammt ihrem Schweif beiläufig kaum auf acht Pfunde berechnet hat (v. Littrow V.).

Die Astronomen sagen uns, alles dieses berechtige mit einiger Sicherheit zu den Schlüssen, dafs

1) der Kometenschweif nothwendig bestehen müsse aus einem Schwarme überaus kleiner, aber fester Partikelchen, also Körnchen;
2) dafs jedes einzelne Körnchen von jedem anderen in weitem Abstande sich befinden müsse, und zwar in so grofsem, dafs die Lichtstrahlen zwischen ihnen mit Leichtigkeit durchgehen können;
3) dafs sich diese Körnchen, im Raume schwebend, frei bewegen und dem Einflusse äufserer und innerer Agentien ungehindert nachgeben, sofort sich unter einander anhäufen, verdichten oder ausdehnen können; dafs der Kern des Kometen, wo einer vorhanden ist, nichts anderes als eine solche Anhäufung von aus Partikelchen bestehender lockerer Substanz sey.

Wir haben also, um es in zwei Worte zu fassen, an den Kometen einen *lockeren*, *durchsichtigen*, *beleuchteten, freibeweglichen Schwarm kleiner fester Körnchen, schwebend im leeren Weltraume.* Aehnliches kennen wir bisjetzt im Universum nichts. Sollte sich in der Natur, die überall vermittelt, nichts vorfinden, das sich daran anreihte? Schauen wir uns in ihren weiten reichen Gefilden um, ob wir nichts darin gewahren, das Analogien darbietet, an deren Fäden wir tiefer in diese Gegenstände einzudringen vermöchten.

Da begegnen wir dann einer Erscheinung, die nicht weniger aus des Himmels Tiefen herstammt, als die Kometen, und die ganz nahe an sie angränzt; diefs sind eine andere Art kleiner Irrsterne die minder selten und minder glänzend als die grofsen Kometen, fast täglich einen Sendling auf unsere Erde abfertigen, ich meine die Meteoriten. So wie sie als Steinmassen oder Eisenklumpen bei uns auftreten, sieht man ihnen freilich auf den ersten Blick wenig Aehnlichkeit mit der Prachterscheinung der Kometen an. Die

letzteren kommen ja nicht zur Erde, und die ersteren bringen keine Schweife mit; allein anders zeigt sich das Verhalten, wenn man die Meteoriten einer genaueren wissenschaftlichen Prüfung unterzieht. Dann gewahrt man bald, dafs ihre nichts weniger als einfache mechanische und chemische Zusammensetzung eine Menge Gesichtspunkte darbietet, reich an gewichtigem Stoffe in mannichfaltigen naturwissenschaftlichen Richtungen. Ein Meteorit ist zuvörderst ein kosmologischer Gegenstand, so fern die Frage auf seine allgemeinste Bedeutung gerichtet wird; dann ist er ein astronomischer, so fern er aus den Wohnsitzen der Gestirne hervorbricht; er ist ein physikalischer, wenn nach seiner ersten Bildungsweise gefragt wird; es ist ein geologischer, in sofern er an der Ausbildung des Erdballs theilnimmt, er ist ein mineralogischer, wenn nach den constituirenden Steinarten gefragt wird; er ist ein chemischer, in sofern von seinem Elementarbestande die Rede ist; er ist ein meteorologischer, in sofern er in der Nähe und innerhalb der Substanz der Atmosphäre auffallende Erscheinungen erzeugt; er ist ein krystallographischer, indem er ganz eigenthümliche Aggregationsgesetze verräth, die man an keinem tellurischen Gebilde wiederfindet; er ist ein mechanischer wann es seine eigenthümlich complicirte Zusammenfügung gilt; von der Nahrung die er der Ontologie und in weiteren Beziehungen der Metaphysik überhaupt giebt, schweige ich hier, aber ich hoffe zu allem dem noch einen Standpunkt weiterer Bedeutungen zu gewinnen, die dieses vielumfassende Phänomen auszeichnen.

Versuchen wir nun eine specielle Betrachtung der Meteoriten in Absicht auf die Beziehungen, die sich zwischen ihnen und den Kometen der Beobachtung darbieten. Wenden wir uns zunächst an den bekannten Meteoriten von *Siena*. Schon im Sommer 1794 fiel dort ein Regen vieler kleiner Steine vom Himmel, dem in Deutschland und Frankreich niemand Glauben schenken wollte; Laplace selbst zählte ihn eilf Jahre später noch öffentlich in der Akademie unter die Fabeln. Beschauen wir einige gebrochene oder

zerschnittene und angeschliffene Stücke davon in meiner Sammlung. In eine dichte, erdige, weifsliche Grundmasse sehen wir zahlreiche *Kügelchen*, eingebettet, als wären Schrote hineingeschossen worden. Sie sind dunkel olivgrün, hart und manche sind zerbrochen oder durchgeschliffen und polirt; sie besitzen krystallinisches Gefüge; schimmernder Blätterdurchgang ist deutlich; ihre Gröfse geht von der eines Vanillekörnchens, durch die eines Mohnkornes, sofort eines Stecknadelkopfes bis zu der eines Hirsekorns. Nehmen wir den Steinmeteoriten von *Benares* in Ostindien; ich habe drei Exemplare davon. Auch hier ist die Grundmasse eine weifsliche, erdige Substanz, die sich mit dem Nagel abbröseln läfst. Sie ist gedrängt erfüllt von zahllosen grünlichgrauen Kügelchen von Staubfeinheit, durch alle Abstufungen der Gröfse hindurch bis zu der einer kleinen Erbse. Der Meteorit von *Blansko* besitzt graue Grundmasse, und darin schwärzlichgraue Kügelchen scharf begränzt eingelagert. Der von *Weston* enthält in weifsem und in grauem Grunde dunkelgraue Kügelchen. Der Stein von *Bremervörde* zeigt in aschgrauem Grunde die schönsten abgerundeten dunkelgrauen Kügelchen, neben diesen zahlreiche hellgraue, endlich eine reichliche Anzahl ganz weifser. Auf jeder Bruchfläche dieses Steines findet man concave, halbkugelförmige Schalen, welche die Lagerstätten herausgefallener Kügelchen ausmachen, die häufig nur lose eingefügt sind. Der Luftstein von *Tabor* hat Kügelchen gleich dem von Blansko. Die Aërolithen von *Grüneberg*, *Smolensk*, *Wessely*, *Eichstädt*, *Slobodka*, *Lontalax*, *Milena*, *Nanjemoy*, *Jonzac*, *Parma*, tragen alle mehr oder weniger deutlich oder undeutlich eingeschlossene Kügelchen. *Seres* hat in dunkelem Grunde meist weifsliche Kügelchen. *Capland* hat in schwarzem Grunde feine graue, und *Renazzo* in schwarzer Masse zahlreiche gut ausgebildete weifse Kügelchen. Am klarsten ausgeprägt finden sich die Kügelchen in dem schönen grofsen Meteoriten von *Borkut*, dessen ich erst jüngst theilhaftig geworden bin. Alle seine Bruchflächen sind dicht besäet mit dunkelgrauen Kügelchen von mikroskopischer

Gröfse aufsteigend bis zu der eines Hirsekorns. Der ganze gegen fünf Pfund schwere Stein besteht sichtlich, seinem vorwaltenden Gemengtheile nach, aus nichts als aus lauter gröfseren bis zu Staube herabsteigenden wohlausgebildeten Kügelchen; ich habe viele davon, welche sich leicht ablösen liefsen, ausgesondert und aufgesammelt. Was sind die schönen Meteoriten von *Atakama, Sachsen, Bitburg* und die *Pallas'sche* Masse anderes, als besser ausgebildete Olivinkügelchen, in eine Grundmasse von Nickeleisen eingelagert? Kügelchen, wie Bohnen grofs, trifft man im Meteoriten von *Hainholz* an; ja dieser merkwürdigste und lehrreichste aller Aërolithen enthält Eisenkugeln von Haselnufsgröfse. Aber nicht blos Steinmeteoriten, sondern auch Eisenmeteoriten giebt es, deren manche eine ähnliche Zusammensetzung besitzen; so habe ich die Eisenmasse von *Zacatecas* ganz zerlegt in lauter Eisenkugeln von Wallnufsgröfse, die fest an einander geheftet sind, sich aber von einander sondern lassen. Innerhalb dieser Eisenkugeln finden sich dann wieder kleine Schwefeleisenkügelchen von Hanfsamengröfse zahlreich eingeschlossen.

Sieht man diese Kügelchen nicht gleich beim ersten Blick auf dem Bruche eines Steines, so findet man sie oftmals auf dem Schliffe und der polirten Bruchfläche. Manchmal sind sie so klein, dafs man sie mit der Lupe suchen mufs. Bisweilen stecken sie in der Grundmasse so fest, dafs sie beim Bruche entzweigehen, und in jeder Hälfte des zerschlagenen Steines eine Halbkugel davon zurückbleibt. Häufiger dagegen liegen sie so lose, dafs sie beim Theilēn eines Steines herausfallen, und gesammelt werden können; doch mufs man dabei auf seiner Hut seyn, denn sie rollen auf einem glatten Tische gerne fort und gehen verloren.

Zerbricht man ein solches Steinkügelchen, so zeigt es krystallinisch-blätteriges Gefüge, bricht scharfkantig und besitzt schimmernden Glanz. Die weifsen haben häufig matten Bruch. Die Chemie weist nach, dafs sie ein Talksilikat sind und hat ihren Bestand vielfach für übereinkommend mit unserem tellurischen Olivine, dann mit dem Augite,

Anorthite und Feldspathe erklärt. Die gelben durchsichtigen Steinantheile in *Pallas* und *Atakama* sind mehrentheils vollendet ausgebildete Krystalle mit entsprechenden Aufsenflächen aus dem rhombischen Systeme, und längst schon von Mohs für reinen Olivin erklärt worden.

Man kann mit begründeter Wahrscheinlichkeit sagen, dafs die meisten Steinmeteoriten einem grofsen Theile ihres Bestandes nach aus solchen Kügelchen oder ihren feinen Trümmern bestehen, indem die mehrsten vorwaltend aus Talkerdesilikat im Verhältnisse des Olivins, $= \dot{M}g^3 \dddot{S}i$, zusammengesetzt sind.

Manchmal sind die Kügelchen unrein und enthalten noch kleinere Körperchen eingesprengt, z. B. selbst wieder mikroskopisch kleine Kügelchen oder Eisenpünktchen, wie bei *Hainholz*; oder es findet sich, dafs dunkle Kügelchen einen weifsen erdigen Kern haben, um den sie herum krystallisirten: so habe ich es bei *Tabor* und *Slobodka* ausgezeichnet schön gefunden; endlich Schwefelkieskügelchen in Eisenkugeln, wie oben von *Zacatecas* schon gesagt.

Somit haben wir an den Meteoriten, sowohl Stein- als Eisenmeteoriten, und zwar bei der gröfseren Mehrzahl derselben, ein *Aggregat von fertig ausgebildeten Kügelchen*, die in manchen Stein- und Eisenmassen so überhand nehmen, dafs sie allein fast den ganzen Meteoriten ausmachen. Sie sind oft so schön rund, wie abgedrechselt, bisweilen auch unrund, hie und da selbst noch mehr oder weniger eckig, und liegen nicht selten so lose im Gestein, dafs sie von selbst aus ihrem Lager sich auslösen und dann herausfallen, eine leere glatte Kugelschale hinterlassend; diefs namentlich habe ich an *Bremervörde*, *Borkut*, *Siena* und *Benares* gefunden.

Ein jedes solches Kügelchen aber ist einzeln genommen eine Bildung für sich, ein abgesondertes krystallisirtes Individuum. Es hat seine eigene Entstehungsgeschichte, und besitzt sein Daseyn für sich. Wir finden es in einen Stein eingeschlossen, aber es existirt als Fremdling darin. Als dieser Stein gemacht wurde, war es schon früher vor-

handen, von älterem Daseyn als der neuentstehende Stein und wurde fertig darin aufgenommen. Es diente als Baustein zum Meteoriten, in welchem wir es antreffen, als früheren, längst vorräthigen Stoff dazu. Ein jedes Kügelchen war früher ein ganzer und selbständiger, wenn gleich winziger Meteorit. Jetzt erscheint er als aufgenommener kleiner älterer, eingeschlossen in einen gröfseren jüngeren Meteoriten: als *ein Meteorit in einem Meteoriten*, wie eine Muschel in Kalkstein. Zwischen dem Zeitpunkte, wo das Kügelchen entstand, und der Periode, in welcher der Meteorstein sich bildete, dessen einen Bestandtheil es jetzt ausmacht, können Millionen Jahre gelegen seyn.

Nehmen wir nun einen Augenblick die Physik in Anspruch, uns noch einen Schritt weiter zurückzutragen und uns Auskunft über die Entstehung dieser Kügelchen zu geben, uns ihre primitive Geschichte zu lehren. Alles was sich krystallisirt darstellt, ist ein Gebilde, dessen Atome, oder Molecüle sich nach gewissen ihnen inwohnenden Gesetzen polarisch geordnet haben. Um sich so ordnen zu können, mufsten sie sich bewegen, und mufsten Freiheit haben, diesen Gesetzen folgen zu können, d. h. die die Kügelchen bildenden Atome mufsten irgendwie suspendirt seyn. Das Wo ist nun nirgend anders als in den unendlichen Welträumen, aus denen sie daher kommen. Und das Wie, die Form dieser Suspension, kann keine andere, als die Gasform gewesen seyn, da eine andere dort nicht denkbar ist. Denn dafs sie ursprünglich eine feste gewesen wäre, ist unmöglich, weil sie so keine Krystallisation hätten bilden können, und dafs sie aus einer tropfbaren Flüssigkeit auskrystallisirt seyn sollten ist ungereimt, weil wir dazu uns einbilden müfsten, das Ende der Welt sey mit Meer umflossen. Es bleibt also, weil wir keine andere mehr haben, nur die Gasform. Die Elemente der Meteoritenkügelchen, dieser urältesten Erscheinung der festen Materie, müssen also in ihrem primitiven Zustande gasförmig gewesen seyn, und jedes Kügelchen für sich ist ein Embryo der greifbaren Welt.

Nehme ich einen Meteoriten, wie den *Borkut*, in die Hand, so halte ich in ihr alsogleich Millionen solcher krystallinischer Kügelchen. Das ist aber erst ein kleiner Stein von wenigen Pfunden; wir haben in den Steinregen von *Stannern*, von *L'Aigle*, von *Macao* hundert und tausendmal mehr Steinmasse vom Himmel niederstürzen sehen. Milliarden, Billiarden solcher Kügelchen finden sich also da und dort in den Welträumen zusammen. Biot fand, dafs bei *L'Aigle* allein über 3000 Steine vom Himmel fielen. Um diefs zu verstehen, müssen wir zurückgehen auf die Hergänge bei jeder anderen Krystallisation, wie wir sie in unseren chemischen Werkstätten täglich vor uns sehen. Irgend eine wässerige oder luftförmige Flüssigkeit, die mit einer krystallisirbaren Substanz gesättigt ist, setzt diese nicht auf Einen Punkt ab, sondern sie wählt sich eine grofse Anzahl Fixpunkte, und befestigt an jedem einzeln selbständige Krystalle. Diefs geschieht bei uns in kleinem Raume. Denken wir uns nun einen Raum von Millionen Meilen Durchmesser, so grofs etwa wie ein Kometenschweif einnimmt, erfüllt mit Materie, die sie daraus niederzuschlagen und auszukrystallisiren bestrebt ist; so wird sie ihr Aggregationsgeschäft nicht an Einem oder wenigen Orten vollbringen können, die Materie müfste zu dem Ende Millionen von Meilen nach einem solchen Punkte hinwandern, wozu kein Grund vorhanden ist. Sie wird also viele, sehr viele, Milliarden schwebender Punkte ergreifen müssen, und in der Anziehungssphäre der ersten Molecüle, zu denen sich einige Atome zusammengethan haben, das vorräthige Material anziehen und von ihm angezogen werden, aufsaugen, wie man sagt, und so werden ebenso viele Milliarden kleiner Krystalle sich bilden, die nicht bedeutend gröfser mehr werden können, als sie gleich anfänglich wurden, denn der Stoff um sie her ist gleichzeitig vergeben und absorbirt worden an und von allen benachbarten Krystallen. So hat sich also nach bekannten Gesetzen eine unendliche Anzahl kleiner Krystalle in einem mächtig grofsen Raume bilden müssen, die alle in einem Abstande von einander sich befanden, der

dem Raume entsprach, den die von ihnen aufgesaugten gasförmigen Atome einnahmen. Das Ganze sämmtlich dieser suspensirten Krystalle würde man nun einen Nebelfleck nennen; und wenn dieses ungeheure Heer kleiner Individuen sich in gleicher Richtung in Bewegung setzte, so hiefse es ein *Schwarm*. Und diefs ist es denn, wohin uns hier regelrechte Folgerung aus physikalischen Gesetzen führt. Was wir also an unsern Meteoriten sehen und worin wir sie zerlegen können: die kleinen Kryställchen und krystallinischen Kügelchen, dem können wir consequent nachgehen bis zu seiner ersten Entstehung. Aus dem Material, das uns diese Steine darbieten, sind wir berechtigt zurückzuschliefsen auf ihren früheren Zustand als Schwärme, als welche sie im Weltall freies Daseyn besafsen.

Was und welche Kraft dann das Heer in *Bewegung setzte* und alle seinen kleinen Individuen den Impuls zum Laufe durch das Weltgebäude oder doch durch unser Sonnensystem gab, wie andere Gestirne, das kann weiter nicht in Frage kommen. Für uns genügt hier, zu sehen, dafs aufser den Kometen und Kometenschweifen noch andere Schwärme im Sternengebäude möglich, und wahrscheinlich sind, ja nothwendig als vorhanden erschlossen werden müssen. Da mufs es nun mehr als auffallend erscheinen, dafs diese Schwärme, soweit sie Meteoriten angehen, alle Eigenschaften besitzen, welche wir an den Kometen und ihren Schweifen wahrnehmen. Sie sind wie diese, aus kleinen festen Körperchen bestehend, die kein Eigenlicht haben; sie sind bei hinlänglicher Ausbreitung und weiterem Abstande von einander durchgängig für das Licht; sie brechen es nicht, aber sie polarisiren es, wenn es von einem anderen Sterne auf sie trifft, etwa von der Sonne; sie lassen keine Phasen zu, weil das fremde Licht den losen Schwarm überall durchdringt; sie sind nach aufsen und nach innen verschiebbar und jedem äufsern Impulse nachgebend, daher jeden Tag veränderlich an Gestalt, und bei grofser innerer Ausdehnung im Ganzen von geringem specifischen Gewichte. Eine dichtere *stellenweise* Aggregation kann aus der ungleichen Verthei-

lung der verschiedenen Grundstoffe und dem Walten ihrer Kräfte hervorgehen und so die Erscheinung von einem oder mehreren Kernen erzeugen.

Wir finden also *in der Beschaffenheit und den davon abgeleiteten Entwicklungsgange der Meteoriten ganz auffallende Analogien für die Erscheinungen, die uns die Kometen darbieten.* Und wenn es uns sichtlich gelingt, sie aus der Natur des vorliegenden Gegenstandes mehr und mehr zu vervielfachen, so betreten wir den Weg der Induction. Auf diesem werden wir bald dahin gelangen, beide groſse Erscheinungen der Identification nahe zu bringen. Ein Kometenkern und ein Kometenschweif, wie ihn die Wirklichkeit darbietet und soweit die Untersuchung reicht, zeigt sich in nichts mehr verschieden von einem Meteoritenkügelchenschwarm, wie er apriorisch erschlossen und hypothetisch zugelassen werden muſs.

Man könnte einwerfen, ein Komet sey eine viel zu groſse und ein Meteorit eine viel zu kleine Erscheinung als daſs eine Uebereinstimmung von ihnen zulässig wäre. Dieser Unterschied ist aber nur scheinbar und leicht aufzuheben. Wir kennen Kometen, die so klein sind, daſs man sie mit den stärksten Fernröhren kaum erreicht. Wir besitzen aber Meteoriten, die so groſs sind wie Pferde, wie Häuser, ja wie kleine Hügel. Einige der ersteren liegen in Mexico, in Brasilien, in Buenos-Ayres; wie letztere sind einige am oberen Senegal vorhanden. Ohne Zweifel giebt es auch noch gröſsere, welche etwa den Umfang der kleinsten Asteroïden erreichen. Und es ist noch nicht entschieden, ob nicht ganze Berge auf dem Erdboden liegen, die wir für Gegenstände der Geognosie halten, welche aber zerfallene mächtige Meteoriten sind. So eben erhalten wir z. B. Nachricht über Nordamerika, daſs die Neger oberhalb Liberia Bergwerke in einem Gesteine anlegen, das reichlich Gediegeneisen enthalten soll. Muster von diesem Erze waren nach Boston gekommen, und wenn nicht alles trügt, so kann dieſs Bergwerk in nichts anderem, als in einem ungeheueren Meteorsteine angelegt worden seyn, den die dortigen un-

wissenden Leute vom festen Erdboden nicht zu unterscheiden wissen. Alles am Himmel ist ja nur eine Reihenfolge von Gröſsen, vom Molekel bis zum Fixsterne. Die Kleinheit unserer täglich fallenden Meteorsteine und die scheinbare Gröſse des Donati'schen Kometen geben also keinen Grund zum Bedenken.

Vergleicht man Kometen und Meteoriten, den Zahlen nach, die wir kennen und weiter muthmaſsen, so spricht schon Lalande von 700 bekannten Kometen; Herschel bezeichnet ihre Zahl zu mehreren Tausenden, Brandes erwähnt vieler Tausende. Seit damals ist eine groſse Menge neuer Kometen beobachtet worden. Die bei Tage passirenden gehen ohne unser Mitwissen vorüber. Unzählige mögen so klein seyn, daſs sie gar nicht wahrgenommen werden. Und es mag wohl seyn, daſs ein Heer von 100,000 Kometen unsere Sonne umschweift. Vergleichen wir damit die Meteoriten, so ist berechnet worden, daſs täglich ein und anderer niedergeht, und meine eigenen Berechnungen ergeben deren weit mehr mit vieler Wahrscheinlichkeit. Es müssen also auch die Meteoriten wenigstens in der Zahl von einigen Hunderttausenden innerhalb des Sonnensystems kreisen. Diese Zahlen, wenn auch nur approximativ, sind einander nicht unangemessen, und die Anzahl der Kometen steht nicht auſser Verhältniſs mit der muthmaſslichen Anzahl der Meteoriten.

Wollte man einwenden, daſs es Kometen auch ohne Schweif gebe, so würde dem entgegenzusetzen seyn, daſs es auch Meteoriten ohne Kügelchen giebt, nämlich manche Eisenmeteoriten, und zwar alle diejenigen, welche theils eine krystallisirte, theils eine krystallinische Metallmasse ausmachen. Zu ersteren gehören *Elbogen*, *Bemdego*, *Lenarto*, *Sevier*, *Coke-County*, *Carthago*, *Madoc*, *Putnam*, *Texas*, *Ruff*, *Durango*, *Burlingtou*, *Schwetz* und viele andere; zu letzteren *Clairborne*, *Senegal*, *Cap*, *Hauptmannsdorf*, *Arwa* u. s. w.

Mit einigem Anschein von Gewicht könnte man mir entgegenhalten, daſs die Meteoritensubstanz im Zustande

eines Kometen die Hitze beim Durchgange durch das Perihel nicht vertragen würde, welche die Sonnennähe ihr verursachte, und dafs da alles zu Schlacke zusammenschmelzen müfste. Allein diefs wäre ungeachtet seines Anscheins von Triftigkeit nicht haltbar; denn schon Flaugergues hat dargethan, dafs die Vorstellung, die man sich von der Gröfse dieser Hitze in der Sonnennähe macht, bei weitem übertrieben ist. Die Abkühlung einer so überaus lockeren staubartigen Masse von unter sich weit abstehenden Körperchen in luftleerem, funfzig negative Grade am Centesimalthermometer zählendem Raume fand er so grofs, dafs die Hitze kaum auf die des siedenden Wassers steigen kann. Man findet daher auch im Innern der Meteoriten keine Merkmale von Einwirkung grofser Hitze, man sieht Schwefeleisenkrystalle und Graphite mitten im Eisen liegen, wie in *Bohumiliz*, *Lenarto*, *Coke-County* u. s. w.

Es giebt aber Kometen mit zwei, ja mit mehreren Kernen. Diefs ist recht leicht möglich. Es ist ohne allen Anstand denkbar, dafs in einem Schwarm von kleinen Körperchen, die sich zu verdichten auf dem Wege sind, nicht blofs ein, sondern mehrere Agglomerationspunkte sich bilden und so mehrere Kerne entstehen. In der That habe ich bei genauer Prüfung vieler Meteorsteine gefunden, dafs nicht alle Theilstücke eines Meteorsteinregens Bruchstücke von einer einzigen Steinmasse seyn können, sondern dafs, schon ohne erst in der Atmosphäre vorgegangenen Bruch, mehrere Steine in unserer Erdnähe angekommen seyn müssen. So namentlich besitze ich einen *Benares*, der in der That alle Kennzeichen eines unversehrten Steines an sich trägt und folglich mit anderen ganzen Steinen gleichen Herkommens gemeinschaftlich in den Welträumen umhergegangen seyn mufs. In dem Kügelchenschwarm, aus welchem er sich herausgebildet hat, mufsten also mehrere solche Steine nebeneinander bestanden haben, das heifst im Sinne der Kometen, es müssen mehrere Kerne zugleich im Schweife gegenwärtig gewesen seyn. Ganz der gleiche Fall findet mit *Siena* statt, wo unter den gefallenen vielen kleinen

Steinchen sichtlich mehrere unzerbrochen in ihrer Urgestalt vorkommen. Auch die Eisenmeteoriten von *Toluca* zählen hierher. Kometenschweife und Meteoritenpartikelschwärme unterscheiden sich hierin auf keine Weise, beide haben doppelte und mehrfache Kerne.

Man hat mir vorgehalten, dafs wir bereits mit unserem gesammten Erdballe durch einen Kometenschweif durchgegangen seyen und nichts davon bemerkt haben. Wenn dieser aus concreten Körperchen, etwa Kügelchen, bestanden haben würde, müfsten wir davon wohl derb betroffen worden seyn. Diefs ist ein grofses Mifskennen der Thatumstände. Die Durchsichtigkeit der Kometenschweife ist so grofs, dafs die festen Partikelchen, aus denen er besteht, nur sehr klein und weit auseinander abstehend gedacht werden dürfen. Hr. Mädler nennt sie »höchst feine staubförmig zerstreute Theilchen; die Dichtigkeit eines Kometen im Ganzen müsse viele Millionenmal geringer seyn, als die unserer verdünntesten Luft.« Ein Kometenschweif kann also solchen Staub und Kügelchen nur in der Weise besitzen, dafs ein Kernchen von dem andern zehn, funfzig, oder gar hundert und mehre Schritte entfernt gedacht werden mufs. Gesetzt nun, wir passiren durch einen solchen Schweif und alle hundert Schritte fällt ein Stäubchen, ein Mohnkorn, ein Sandkörnchen nieder, und diefs für jeden Ort in Zwischenzeiten von Stunden und Tagen, wer wird das bemerken? und wenn es unter Tausenden Einer bemerkt, dafs auf ihn ein Sandkörnchen gefallen, wohin wird er dabei denken? Etwa an eine Störung im Sonnensystem? — Kein Mensch wird derlei gewahren, vielweniger darauf achten.

Auch die grofse Verschiedenheit, die unter den Kometen beobachtet wird, könnte der vermeintlichen Gleichartigkeit der Meteoriten entgegengehalten werden. Allerdings sind diese immer nur Steine und Eisen, für den ungeübten Beschauer ein bischen dunkler oder heller, woran wenig liegen könnte. Aber mit nichten! Die Meteoriten sind vielmehr von einer reinen Steinmasse beginnend bis zu einer reinen Metallmasse fortschreitend so ungemein verschieden

unter sich nach Form, Gröfse und Bestand, dafs bis jetzt nicht ein Einziger von 150, die wir ungefähr haben, dem andern vollkommen gleicht, und der Unterschied unter ihnen mindestens eben so grofs ist als der unter den Kometen.

Durch alles dieses bin ich zu der Ansicht gelangt und glaube ihre Mittheilung nicht ohne einige Begründung wagen zu dürfen, dafs die Kometen und die Meteoriten nichts anderes, als eine und dieselbe Erscheinung seyn möchten. Die Kometen erscheinen dann als in der Bildung begriffene Meteoriten. Scheut man sich nicht davor, bis zu dem ersten Anfange aller Dinge zurückzugehen, so kann man sich hierbei an die bekannte Laplace'sche Theorie, an sein *Système du Monde* anschliefsen und ihm hier weitere Ausbildung geben. Seine Nebelmassen können wir, in der Kenntnifs von der Natur der Grundstoffe um die Ausbeute von 70 Jahren vorgeschritten, nunmehr füglich als im leeren Raume zerstreute Atome betrachten, wovon jedes vom anderen in beträchtlicher Entfernung abstand. Da ihnen alle die Kräfte und Neigungen innewohnten, die sie uns noch heute überall zeigen, Schwere, Affinität, Dualism, so kamen langsam Zeiten heran, welche die Bande ihrer Isolirung lockerten, und, nach Laplace, die Stoffe den Impulsen dieser Kräfte allmählich überliefsen. Ihnen nachgebend näherten und vereinigten sie sich; es entstanden die ersten kleinen zahllosen Gebilde, und diese konnten wohl nichts anderes seyn, als kleine und kleinste Krystalle, wie wir sie in den Meteoritenkügelchen zu Gesichte bekommen. Sie bildeten sich in der Weise, wie wir noch täglich den Schnee sich bilden sehen. Und wie seine Flocken, der Schwere folgend, als ein Schwarm von kleinen Partikelchen eine gemeinsame Strömung dem Erdboden zu einschlagen, so schlugen jene Kryställchen, irgend einem ersten Stofse und der allgemeinen Gravitation nachgebend, einen Zug durch das Weltgebäude ein, wie wir ihn jetzt an den Kometen und so fort an allen Weltkörpern, uns selbst dabei nicht ausgeschlossen, stündlich vor Augen sehen. Sie traten haufen-

weise als ungeheure Schwärme in Bewegung und als solche nennen wir sie, wo wir ihnen im Sonnensysteme begegnen, Kometen. Innerhalb dieser Irrsterne gewahren wir Verdichtungskerne und schliefsen daraus mit einiger Wahrscheinlichkeit, dafs der innere Zustand kein stabiler, sondern ein im Verdichtungsgeschäfte fortfahrender sey; dafs der Kern auf Kosten des Schweifes zunehme und ihn vielleicht nach und nach ganz absorbire, der Komet somit sich endlich ganz consolidire. Hier machen wir allerdings einen Sprung im Schliefsen. Allein da kommen uns die Meteoriten zu Hülfe. Sie erscheinen plötzlich als fertige feste Körper aus dem Weltraume her auf der Erde. Wir prüfen sie und finden sie ganz voll von Kügelchen, also als ein Verdichtungsprodukt von unzähligen Körperchen, wie wir sie uns in den Kometen zu denken genöthigt sind. Ja noch mehr, wir finden in ihnen eine Menge kleinerer und gröfserer Krystalle, im Meteoriten von *Richmond*, von *Juvenas* u. a. m., so ausgebildet, dafs ihre Seiten und deren Winkel mit dem Goniometer mefsbar werden, in dem von *Hainholz* so grofs, dafs wir den Zollstab daran anlegen, im *Pallas* so schön und vollendet, dafs wir aus der Krystallform das Mineral zu bestimmen im Stande sind. Und wo wir keine Kügelchen, zuletzt keine Steinsubstanz mehr vor uns haben, da beginnen die schönen krystallinischen Eisenmassen, wie *Lenarto, Burlington, Toluca, Agram, Bohumiliz, Caryfort, Elbogen, Seeläsgen, Ruff, Schwetz* u. s. w. Alles ist also aus der Hand der Krystallisation hervorgegangen, und wie wir in Kügelchen und Kryställchen äufserst kleine Bildungen dieser Kraft haben, welche der Substanz der Kometenschweife entsprechen, so besitzen wir an den grofsen Eisenmassen die Analogie für die Kerne und schweiflosen Kometen; wir besitzen endlich an diesen Massen die thatsächlichen Beweise der Verdichtung und Aggregation früherer selbstständiger kleiner Gebilde, und erfahren aus ihnen, dafs unsere Vermuthungen über die Möglichkeit weiterer Condensation schwarmförmiger, präformirter, für sich ausgebildeter fertiger Körperchen nicht weiter ein Gedanke

und Muthmafsung, sondern ein apodiktisches Urtheil, dafs sie mit einem Worte eine wissenschaftliche Thatsache sind. So finden wir uns denn unabweislich dahin getrieben, die Kometen mit ihren Schweifen als Baumaterial für Meteoriten anzusehen, ihr Geschäft in der Welt als Bauarbeit zu betrachten und ihr endliches Erzeugnifs als den Aufbau eines Meteoriten zu erkennen. Ein Meteorit ist aber, wie wir wissen, nichts anderes als ein kleiner Planet, der wieder nichts anderes zur Bestimmung hat, als, wie wir täglich sehen, mit einem gröfseren Planeten sich endlich zu vereinigen und das Verdichtungsgeschäft der Welt um eine Stufe weiter vorwärts zu bringen. So kommen wir also, einer Kette von vorliegenden Thatsachen folgend, auf ziemlich geradem Wege vom im Weltraume isolirten Stoffatomen zu kleinsten Krystallen, zum Kometenschweife, zum Kometenkenkerne, zum Meteoriten und zum Planeten, auf dem wir umherkriechen, — alles an der Hand festbegründeter Naturgesetze.

Es bleibt mir noch zu erörtern, warum denn nach dieser Theorie die Meteoriten nicht aus lauter Krystallen mit reiner Oberflächenausbildung, warum gröfstentheils aus Kügelchen bestehen, was nicht in der Ordnung der Krystallisationsgesetze und ihrer Ausprägung in der Natur liegt, die nur eckige und kantige Formen erzeugt; ich werde zeigen, dafs dieser Umstand, weit entfernt meinen Ansichten Eintrag zu thun, vielmehr wesentlich dazu beiträgt, sie zu unterstützen. — Betrachtet man nämlich eine Reihe von Meteoriten auf dem Bruche, so sieht man bald, dafs sie nichtsweniger als ruhig gebildete, oder auch nur einigermafsen geordnete Körper sind, wie die meisten gewöhnlichen Steine, die wir vom Erdboden auflesen; sondern dafs sie ein sehr unruhiges, verwirrtes Erzeugnifs, ja meist nichts anderes als eine wahre Breccie ausmachen. Man gewahrt Quetschungen, Verdrückungen und Verwerfungen bisweilen so deutlich, als ob die Steine Abbilder von unseren Bergwerken wären; ich führe als auffallende Beispiele die Steine von *Doroninsk*, *L'Aigle*, *Ensisheim*, *Agen*, *Killeter*, *Chantonnay*,

*Weston*, *Lixna* und von *Blansko* an. Manche sind voll grofser grauer und weifslicher Flecke, wie *Weston*, *Gütersloh*, *Blansko*; gelblicher und brauner, wie *Mains*, *Chantonnay*. Alle erscheinen auf dem Bruche wie ein Trümmergestein, nicht von sehr verschiedenartigem Material, sondern meist aus gröfseren und kleineren Stücken von dem Meteoriten selbst. Ja man gewahrt viele, an welchen eine gewaltsame Reibung über Flächen stattgefunden hat, die bald klein, bald grofs wie eine halbe Hand sind. Für sich allein wären sie ganz unerklärlich und haben bis jetzt als eine grofse Unbegreiflichkeit an den Meteoriten gegolten. Sie sind nicht blos äufserlich, sondern durchziehen manche Steine innerlich nach allen Richtungen und bilden ein sprechendes Wahrzeichen von mechanischer Gewalt, die sie vielfältig erlitten haben. Wenn man einen etwas eisenhaltigen Meteorstein mit einem Steinmeifsel zerhaut und der Meifsel an den getrennten Flächen herabgetrieben wird, so bringt er Streifen hervor, die mit dieser Erscheinung öfters so grofse Aehnlichkeit haben, dafs nur ein Kenner sie unterscheidet. So bei *Limerik*, *Lixna*, *L'Aigle*, *Tipperary*, *Blansko*, *Bishopville*, *Barbotan*, *Seres*, *Ensisheim*, *Hartfort*, *Forsyth*, *Yorkshire*, *Tabor*, *Atakama* u. a. m. Es folgt hieraus, dafs die Conglomeration der Meteoriten, nachdem die kleinen Partikeln bereits gebildet waren, ganz augenscheinlich nicht immer in grofser Ruhe, sondern unter Mitwirkung von allerlei gewaltsamen Druck und Stofs, also in einem wechselnden Gedränge von mitunter sehr derber Art, vor sich gegangen ist, das nicht blos Spuren hinterlassen, sondern ganz wesentliche Einwirkung auf die Gestaltung der unter seinem Einflufs gebildeten festen Steine ausgeübt hat. Diefs ist auch nicht anders möglich und sofort sehr einleuchtend, wenn man Kometen täglich betrachtet. Man sieht dann, wie alle seine Theile beweglich sind und das ganze Gestirn in einem beständigen Wechsel innerer Gestaltung sich befindet. Seine näheren Bestandtheile müssen also in einer fortdauernden Unruhe sich befinden, in dieser unter einander sich treffen, sich häufen, sich stofsen, sich

reiben im Kerne sich drängen, quetschen, verletzen, brechen und wieder zusammendrücken. Wie viele Milliarden von Jahren und mit welcher zeitweiligen Stärke diefs fortgedauert haben mag, mufs dahingestellt bleiben. Das Ergebnifs dieser inneren Unruhe kann dann kein anderes seyn, als dafs die Kometenkerne als eine Breccie sich formen, die im Schweife schwebenden kleinen ursprünglichen Kryställchen aber, wo sie so zusammengedrängt werden, ihre Spitzen und Kanten an einander gegenseitig abreiben, und endlich ebenso als abgerundete Kügelchen übrig bleiben müssen, wie wir in unseren Flufsbetten unsere härtesten Kiesel als abgerundete Geschiebe finden. Das Abreibsel davon ist dann feiner Sand und Staub, und in der That bestätigt auch hier wieder der Erfund aufs Beste die Theorie; denn die Meteoriten bestehen dem Hauptbestandtheile nach aus einer Art von erdigem Grunde, der nichts als ein mehr oder minder feiner Staub ist, unter dem Mikroskope wieder nur aus krystallinischen Flitterchen bestehend, die mit der Substanz der Kügelchen meist mit Olivin sich chemisch gleich verhalten. Die Kügelchen sind also nichts anderes, als abgerundete Geschiebe und Ueberbleibsel früherer eckiger Krystalle, wovon sie noch jetzt das Wahrzeichen in ihrem krystallinisch blätterigen Gefüge in sich tragen.

Ich habe oftmals gröfsere Meteorsteine mit zweifelhaften Blicken betrachtet, wenn ich auf ihren Urseiten die Spuren ganz glatt weggeschnittener Kügelchen sah. Sie waren wie mit einem Bartmesser glatt mitten durchschnitten, und die Durchschnittsfläche lag genau in der Oberfläche der Uraufsenseite des Steines. So *Lissa*, *Benares*, *Chantakapur Heredia*, *Politz* u. a. m. Wie war diefs möglich? wie konnte diese Erscheinung entstanden seyn? Vergebens zerbrach ich mir Jahre lang den Kopf darüber. Ebendahin gehört die auffallend glatte Ebnung aller Urflächen der Meteoriten, selbst der Eisenmeteoriten, im Vergleiche mit der rauhen Aufsenfläche aller Luftbruchseiten. Es gab keine Lösung für diese Räthsel, die mich einige Jahrzehnte fol-

terte. So lange wir hierüber uns nicht Rechenschaft geben konnten, blieb die Geschichte der Meteoriten für uns noch in das tiefste Dunkel gehüllt. Der Anblick des Donati'schen Kometen hat sie mir klar gemacht: es ist die Reibung an den übrigen Meteoritentheilen, welche diese Glätte, diesen Abschliff der hervorragenden Kügelchen bewirkt hat, und zwar in der Zeit, da derselbe als Kometenkern mitten in seinem unruhigen Schweife, dessen Partikelchen gegen ihn rieben, seine Sonnenreisen machte.

Da die Steinmeteoriten solchergestalt aus Staub, Grus, Kügelchen, Trümmern aller Art bestehen und nur wenige noch so reine Antheile enthalten, wie der *Hainholz* mit seinen grofsen Krystallen, so entsteht wohl noch die Frage, durch welches Bindemittel, durch welchen Kitt alles dieses Gemengsel zu festen Steinen zusammengeheftet worden sey? Denn alle diese Bruchtheile können ja nicht an einander haften, ohne ein gemeinsames Verbindungsglied. — Hier mufs ich zuerst bemerken, dafs in der That in vielen Meteorsteinen die Masse nicht eben allzufest in sich verbunden ist, ja dafs es manche giebt, die sich ziemlich leicht bröseln. Dahin gehört *Bishopville*, *Benares*, *Czartorya*, *Mauerkirchen*, *Lontalax*, *Weston*, *Atakama*, *Divina*, *Aumières*, *Alais*, *Borkut* u. a. m. Dann bildet der Eisengehalt, der häufig den ganzen Stein wie ein körperliches Netz durchdringt, einigermafsen ein Bindemittel für die steinige Substanz. Endlich mufs ich an einen hieher bezüglichen Versuch eines Physikers erinnern, dessen Name mir entfallen ist. Er pülverte Reisblei ganz fein, gab es in einer Röhre unter die Luftpumpe und zog die Luft gänzlich aus. In diesem Zustande gab er dem Graphitpulver einige mäfsige Schläge, mit denen er die lockere Masse zusammentrieb. Als er es aus der Pumpe hervornahm, war das Pulver so fest zusammengegangen, dafs er es wieder schneiden und handhaben konnte, wie gewöhnlichen ganzen Graphit [1]). Es folgt hieraus, welch grofses Hindernifs die atmosphärische Luft der Adhäsion und sofort der Cohäsion getrennter Theile entgegensetzt und dafs, so wie jene entfernt ist, es

1) Ergänzbd. II, S. 362. P.

wenig bedarf, dafs die Körper sich fest aneinander anhängen. Die Kometen und Meteoritentheile befinden sich im Weltraume in absolut luftfreier Leere. Wenn sie nun einander genähert, durch Stofs und Druck an einander getrieben und so in mancherlei Richtung vereint werden, so werden sie, später in unsere Atmosphäre und unter ihren Druck hereingebracht, nach jener Beobachtung sicherlich so fest aneinander haften, als dort das Graphitpulver, und folglich einen mehr oder weniger festen Stein ausmachen.

Man hat mit den neuesten Teleskopen Nebelflecke in Fixsterngruppen aufgelöst; aber man hat nie gehört, dafs Kometenschweife in ihre Bestandtheile zerlegt worden wären. Es wird diefs auch nie gelingen, sie sind nach dieser Auseinandersetzung so aufserordentlich klein und zuletzt staubfein, dafs sie auch bei grofser Annäherung eines Kometen an die Erde niemals werden getrennt erblickt werden können.

Kepler schon, dann Herschel, Laplace und ihre Nachfolger huldigten alle der Meinung, dafs die Kometenschweife allmählich abnehmen, indem sie sich nach und nach in die Welträume zerstreuen. Kepler läfst sie gar »*denique mori.*« Dem Abnehmen kann ich beipflichten, aber das Zerstreuen und Verlieren kann ich nicht verstehen. Wenn der Komet seinen Schweif wo immer her bekommt, so mufs er doch wohl seinen Anziehungskräften nach dem weitern Transport desselben gewachsen gewesen seyn. Er wird aber aus seinem Schweife seinem Kerne fort und fort zugelegt und diesen auf Kosten von jenem vergröfsert haben. Wenn man also bemerkt hat, dafs Kometen, z. B. der Halley'sche, bei ihren wiederholten Besuchen mit immer schwächerem Schweife zurückkehren, so wird man genau darauf achten müssen, ob nicht der Kern jedesmal verhältnifsmäfsig gröfser erscheine. Es ist doch ziemlich unwahrscheinlich, dafs ein solches Gestirn von seinem Gebiete Provinzen verlieren sollte, die dann herrenlos im leeren Raum herumirrten.

Ob ein Meteorit ganz allein zu uns komme, oder ob er

noch einen Rest von Schweif mitbringe, ist für jetzt unausgemacht. Soviel weifs man, dafs er bei Nacht einen langen feurigen Schweif auf seinem Wege hinterläfst, der öfters lange angeblich mehrere Minuten am Himmel stehen geblieben seyn soll, ehe er nach und nach gänzlich erlöschte. Bei seiner Ankunft an der Erdoberfläche besitzt er nichts mehr davon, darüber stimmen alle Berichte der Augenzeugen überein.

Auf die Materie, aus welchen die Kometen bestehen, haben wir nun einigen Anhalt zu schliefsen. In etwa 100 Meteoriten, welche chemisch zerlegt worden sind, und auf welche Männer wie Berzelius, Wöhler und andere unserer ausgezeichnetsten Scheidekünstler grofse Sorgfalt verwendet haben, hat man unerwarteter Weise noch niemals einen Grundstoff entdeckt, der uns auf der Erde nicht schon längst bekannt gewesen wäre. Sind nun die Meteoriten Abkömmlinge von Kometen, so haben wir vieles Recht zu schliefsen, dafs auch diese, ungeachtet ihres seltsamen Aussehens, aus nicht anderem bestehen, als aus denselben Stoffen, die wir jeden Augenblick vor uns haben, aus Kieselerde, Talkerde, Kalkerde, Thonerde, Eisen, Nickel Mangan, aus Sauerstoff, Kohlenstoff u. s. w. Sie verlieren von dem Nimbus, den ihnen unsere Phantasie beilegte, und bestehen allem Ansehen nach aus nichts als aus profanem Erdenklose.

Es kann vielleicht auffallen, dafs diese oder ähnliche Ansichten nicht schon längst ausgesprochen worden sind, und diefs könnte Zweifel auf sie werfen. Eher aber möchte es befremden, dafs die Astronomen bis jetzt die Meteoriten fast gar keiner Aufmerksamkeit werth gefunden haben; in den meisten astronomischen Lehrbüchern findet man sie entweder kurz abgefertigt, oder gar nicht erwähnt, als ob sie nicht ein Gegenstand der Astronomie wären; sie werden den Mineralogen und Chemikern überlassen. Und doch sind sie Himmelskörper, die desselben Weges daher gezogen kommen wie die Kometen, wie Jupiter und Saturn, wie *wir* selbst mit dem Planeten, auf dem wir wohnen. Der

Grund hievon liegt jedoch schwerlich in dem Mangel an Interesse für den Gegenstand, sondern sicherlich in dem Mangel an Gelegenheit, sich über das Wesen der Meteoriten zu unterrichten, und einigermafsen autoptische Kenntnisse davon zu sammeln. Es nützt wenig, einen oder etliche Meteorsteine einmal gesehen zu haben; man mufs das Ganze ihrer Erscheinung umspannen, man mufs alle Arten von Meteoriten mit ihren verschiedenen Charaktern beisammen haben, und das ist nicht ohne Schwierigkeiten. Es giebt nur wenige umfassende Sammlungen davon in der Welt. Die gröfste ist die kaiserliche in Wien. Die ihr zunächst nahe kommende ist wohl die Meinige, die jetzt 114 Lokalitäten zählt, worunter viele grofse Exemplare, mehrere von Zentnergewicht. Sie ist jetzt verschenkt an die Universität zu Tübingen. Die der Universität zu Berlin gehörige erreicht sie an der Zahl beinahe, steht ihr aber an Gröfse der Exemplare um vieles nach, dann folgt die des brittischen Museums, endlich die kaiserliche zu Paris, beide letztern jedoch viel ärmer an Zahl. Aufser diesen existiren keine Sammlungen von Belang. Wer eine solche Sammlung zum erstenmale sieht, gewahrt zunächst nichts Reizendes; er überblickt graue und schwarze unscheinbare Steine, meist wie Grauwacken, die zwar durch den Namen Meteorsteine Aufmerksamkeit erwecken, bei oberflächlicher Beschauung aber diese nicht befriedigen. Erst bei genauerem und längerem Studium treten ihre Verschiedenheiten und ihre wichtigeren Beschaffenheiten hervor. Aber wo hat man Gelegenheit, solche Studien zu machen? Die aufserordentliche Kostbarkeit dieser Steine legt den Custoden schwere Verantwortlichkeiten auf und erschwert die freie Zulassung zu diesen seltenen Schätzen, ohne welche sie doch so nutzlos gefangen im Kasten liegen, wie einst, da sie in schrankenloser Freiheit durch die öden Welträume zogen. So geschieht es denn, dafs die Astronomen wenig Notiz nehmen können von Sternen, die statt mühselig mit Fernröhren aufgesucht werden zu müssen und nur dürftig erkannt werden zu können, vielmehr freiwillig auf der Erde

einkehren, uns in den Schoofs geflogen kommen, und mit Händen, mit Hammer und Schlägel bearbeitet werden können, Rechenschaft geben von Zuständen jenseits unseres Erdballs, Kunde bringen von der Physik des Himmels, uns Anleitung geben zu Schlüssen auf das unzugängliche Innere unseres Planeten, ja statt des Teleskops das Mikroskop auf sich in Anwendung bringen lassen. Jede Sternwarte sollte eine Sammlung von Meteoriten besitzen, sie wäre nichts geringeres als eine Sammlung von Sternen.

---

## VI. *Versuch zur Interpretation der von Brewster im Jahre 1826 in krystallisirten Mineralien entdeckten, sehr expansibeln Flüssigkeiten;*

*von* **R. Theodor Simmler,**

Assistenten am chemischen Universitäts Laboratorium zu Breslau.

---

Vor mehr denn dreifsig Jahren publicirte Brewster in mehreren Aufsätzen höchst interessante Untersuchungen über das Vorkommen von Höhlungen und Flüssigkeiten in Krystallen verschiedener Mineralien [1]).

Es waren meist *Topase*, *Quarze*, *Amethyste*, in denen Höhlungen, theils leer, theils mit Luft einer oder mehreren Flüssigkeiten angefüllt, vorkamen. Doch wurden sie auch mit oder ohne Flüssigkeiten in *Kalkspath*, *Cölestin*, *Schwerspath*, *Flufsspath*, *Granat*, *Schwefel*, *Analcim*, *Chabasit-Krystallen* und selbst in *Diamanten* angetroffen (hierüber S. 484 am angeführten Orte). Die Untersuchung der letzteren hat Brewster bekanntlich auf seine eigenthümliche Ansicht von der Bildung dieses Edelsteins geführt, zufolge welcher er ein erstarrtes gummiartiges Secretionsprodukt einer Pflanze, ähnlich dem Tabasheer seyn sollte [2]).

1) Als Auszug und Uebersetzung von Poggendorff, zu finden in diesen Ann. Bd. VII, 1826. S. 469 u. 489.

2) Diese Ann. Bd. XXXVI, 1835. S. 564; ebend. Bd. XCI, 1854. S. 605.

Bei obigen Untersuchungen erweckten besonders die eingeschlossenen Flüssigkeiten durch auffallende physikalische Eigenschaften ein höheres Interesse. Es fanden sich oft in ein und derselben Höhlung eines Quarzes oder Topases zwei Flüssigkeiten, wovon die eine specifisch schwerer und wenig ausdehnsam, die andere specifisch leichter und äufserst expansibel war. Die erste besafs das Lichtbrechungsvermögen des Wassers und war aller Wahrscheinlichkeit nach solches; die andere aber hatte ein geringeres Lichtbrechungsvermögen. Der berühmte Physiker hat sogar alle diese physikalischen Gröfsen auf sinnreiche Art gemessen; aber trotzdem scheint er doch über das Wesen der expansibeln Flüssigkeit im Zweifel geblieben zu seyn. Sie zeigte auch beim Oeffnen der Höhlen ein verschiedenes Verhalten; bald verflog sie augenblicklich und spurlos, oder sie trat langsamer aus der Höhle und liefs beim Verdunsten einen Rückstand. Es werden im zweiten Aufsatze von Poggendorff noch zahlreiche Fälle citirt, wo andere Beobachter in anderen Substanzen solche Flüssigkeiten wahrnahmen und untersuchten; aber Poggendorff schliefst das Referat selbst mit den Worten: »Was dieses alles für Flüssigkeiten gewesen seyn mögen, mufs bis jetzt dahingestellt bleiben, vielleicht führt der Zufall sie einmal in die Hände eines geschickten Chemikers.«

Dieses Ereignifs scheint bis jetzt noch nicht eingetreten zu seyn und darum glaube ich, ist es wohl erlaubt, in Ermangelung einer Gelegenheit zu experimentellen Forschungen, mit einer Ansicht über das Wesen einiger der expansibeln Flüssigkeiten hervorzutreten, die ich aus den Brewster'schen Beobachtungen über die physikalischen Eigenschaften derselben selbst geschöpft habe.

Die expansible Flüssigkeit halte ich in mehreren der Brewster vorgekommenen Fälle für *liquide Kohlensäure.* Was läfst sich zur Stützung dieser Ansicht vorbringen?

Das erste, was Brewster an erwähnten Flüssigkeiten in Topasen, Chrysoberyllen, Quarzen von den verschiedensten Punkten der Erde untersuchte, war das *Ausdeh-*

*nungsvermögen.* Ein Mittel aus mehreren Versuchen ergab, dafs die Flüssigkeit von 50° bis 80° F., d. h. von 10° C. bis 26°,7 C. sich um ¼ des anfänglichen Volums ausdehne. War das Volum bei 10° = 1,00, so war es bei 26°,7 = 1,25. Diefs ist eine bemerkenswerthe Ausdehnung, wozu wenig Beispiele aus den Handbüchern der Chemie und Physik aufzufinden sind. Nach Hällström's und Kopp's fast übereinstimmenden Tabellen ist das Volum des reinen Wassers bei 10° C. = 1,000145, bei 26°,7 C. = 1,003190 oder

Volum bei 10° = 1,0000000
» » 26°,7 = 1,0030445.

Hieraus ersehen wir, dafs sich die expansible Flüssigkeit der Krystalle innerhalb gleicher Temperaturgränzen 83 Mal stärker ausdehnt als Wasser.

Die Tabelle der Ausdehnungscoëfficienten von Flüssigkeiten ist im Allgemeinen noch nicht sehr grofs und sie umfafst besonders nur wenige Liquida, die blos unter mehreren Atmosphären Pression flüssig bleiben.

Thilorier, der im Jahre 1835 zuerst die liquide Kohlensäure *pfundweis* darstellte und ihre physikalischen Eigenschaften studirte, giebt an, dafs diese äufserst expansible Flüssigkeit sich von 0° C. bis 30° C. von 100 Volumen auf 145 Volumen ausdehne. Es sind diefs nahezu dieselben Gränzen der Temperatur wie die, zwischen denen Brewster seine Messungen gemacht hat. Es ergiebt sich hieraus der Ausdehnungscoëfficient der flüssigen Kohlensäure pro 1° C. = 0,015. Wie grofs war mein Erstaunen, als ich diese Zahl so nahe übereinstimmen sah mit dem Coëfficienten der Brewster'schen expansibeln Flüssigkeit, welcher = 0,01497 für 1° C., natürlich zwischen den Gränzen 10° und 26,7° C. Was ich schon nach der Durchlesung des Aufsatzes halb und halb vermuthet, das bestätigte also die Rechnung auf eine überraschende Weise. Wenn wir auch wohl annehmen dürfen, dafs besonders die Thilorier'schen Versuche eine allzugrofse Genauigkeit nicht besitzen, so ist doch die Annäherung so auffallend,

dafs man meinem Ausspruch mehr als den Werth einer blofsen Fiction zuschreiben wird.

Dafs Brewster zur Zeit nicht schon selbst auf dieselbe Vermuthung kam, mag daran liegen, dafs die liquide Kohlensäure erst kurz vor seinen Untersuchungen von seinem berühmten Landsmanne Faraday entdeckt wurde. Seither mögen bei den Chemikern die Brewster'schen Arbeiten in Vergessenheit gerathen seyn, wenigstens bin ich beim Durchblättern der chemischen und physikalischen Literatur bis zum Jahre 1826 nirgends auf eine Bemerkung, weder von Brewster noch einem anderen Forscher gestofsen, die an das Wesen jener expansibeln Flüssigkeiten in Krystallen erinnert hätte.

Wir wollen jetzt die Brewster'sche Arbeit von 1826 etwas genauer durchgehen, vielleicht zeigt sich auch in anderen Eigenschaften der expansibeln Flüssigkeit eine Uebereinstimmung mit demjenigen, was man bis jetzt von der liquiden Kohlensäure weifs.

Nach der Bestimmung des Ausdehnungsvermögens schritt Brewster zur Bestimmung des *Brechungsverhältnisses*. Er fand es geringer als das des Wassers, indefs nicht bei allen Flüssigkeiten gleich. Bei einem sibirischen Amethyst = 1,1106, bei einem brasilianischen Topas = 1,1311. Ich konnte bis jetzt nirgends Zahlenwerthe für das Brechungsverhältnifs der liquiden Kohlensäure finden. Davy und Faraday sagen, sie breche das Licht viel schwächer als Wasser, nach Niemann bricht sie das Licht fast so stark als Wasser [1]).

Nach Brewster, der selbst eine Zusammenstellung der Brechungsverhältnisse mehrerer Substanzen giebt (S. 492, unter andern auch das des wenig früher als $CO^2$ liquificirenden Cyans) ist das Brechungsverhältnifs des Wassers = 1,3358, also bedeutend gröfser als das der expansibeln Flüssigkeiten.

Thilorier und Mitchell beschreiben die tropfbare Kohlensäure als nicht mischbar mit Wasser, sie soll sich über demselben lagern wie Aether, dasselbe erzählt Brewster

1) Gmelin's Handbuch d. Chemie. 5 Aufl. 1852. Bd. I, S. 545.

von den expansibeln Flüssigkeiten; es ist nämlich schon erwähnt worden, dafs das wenig ausdehnsame Liquidum allen Eigenschaften zufolge *Wasser*, resp. eine wässerige Lösung von festen und gasigen Stoffen war.

Ueber die bedeutende Spannung, denen die Flüssigkeiten in den Krystallhöhlen bisweilen ausgesetzt sind, giebt folgende Notiz S. 499 der Brewster'schen Arbeit Zeugnifs: » Ein sehr merkwürdiger Fall dieser Art begegnete dem Sohne des Herrn Sanderson, als derselbe einen Quarzkrystall von Quebeck in den Mund nahm. Selbst bei dieser geringen Erwärmung zersprang der Krystall und verwundete jenem den Mund. Die ausgeflossene Flüssigkeit hatte einen sehr unangenehmen Geschmack.«

Ein Seitenstück hierzu bietet die Bemerkung am Schlusse S. 514, dafs Hr. Sokolow beim Zerschlagen eines Bergkrystalles, in welchem eine Flüssigkeit eingeschlossen war, einen Knall gehört und bemerkt haben will, dafs das Taschentuch, das er beim Zerstofsen in der Hand hatte, an mehreren Stellen wie von Säure zerfressen war. Es stimmt diese Aussage theilweise mit derjenigen Thilorier's über die tropfbare Kohlensäure, nach welcher ein Gramm beim Oeffnen des Gefäfses eine so starke Explosion macht, wie 1 Gramm Schiefspulver.

Wir sehen, auch in Bezug auf andere physikalische Verhältnisse nähern sich die expansibeln Flüssigkeiten der tropfbaren Kohlensäure mehr als einem sonst bekannten Liquidum; indefs wollen wir auch auf der andern Seite berücksichtigen, dafs allerdings beim Anbohren der Höhlungen sich nicht immer die zu erwartenden Erscheinungen zeigten; vielleicht finden wir auch einen Grund zur Erklärung dieser Anomalie. So wird z. B. nie erwähnt, dafs man eine beträchtliche Erkältung des Minerals wahrgenommen hätte, selbst wenn die Flüssigkeiten augenblicklich verschwanden (vgl. S. 508 Anm.) und wenn einmal eine *weifse schwammige Masse* zurückblieb, wie bei der Beobachtung des Hrn. Northrop beim Zerschlagen eines Hornsteines, so war es, nach der Aussage, nicht feste Kohlen-

säure, sondern Kieselerde mit untermengten Quarzkrystallen, die aus der Flüssigkeit angeschossen seyn sollen (S. 512).

Zu bemerken ist hier allerdings, dafs man damals von fester Kohlensäure noch keine Ahnung hatte, da sie erst 1835 von Thilorier bekannt gemacht wurde. Es ist daher wohl möglich, dafs man das Phänomen übersehen, die mit Kieselerde vermengte feste Kohlensäure konnte in kurzer Zeit verdunstet und erstere allein zurückgeblieben seyn. Uebrigens darf man sich von den erkältenden Wirkungen der vorauszusetzenden flüssigen Kohlensäure nicht zu grofse Vorstellungen machen, da sie in den meisten Fällen in den Krystallhöhlen, die selbst äufserst klein waren, kaum zu einigen Milligrammen vorhanden seyn mochte. Einige der expansibeln Flüssigkeiten traten nach dem Anbohren der Höhlungen ganz langsam an die Oberfläche, breiteten sich daselbst aus und geriethen in eine rotirende Bewegung. Sollte diese Erscheinung nicht zu erklären seyn durch Annahme des sphäroidalen Zustandes? Natterer hat ja auch tropfbares Stickoxydul in einem offenen Trinkglase einige Zeit lang aufheben können [1]).

Die chemischen Untersuchungen der Flüssigkeiten und eingeschlossenen Luft, obwohl von dem grofsen H. Davy unternommen, können bei den erschwerenden Umständen wohl nicht sehr entscheidend seyn. Kohlensäure schien man gar nicht vermuthet zu haben, denn es heifst S. 486 Anm.: »Die Flüssigkeit in den von Davy untersuchten Höhlungen trübte die Lösungen des salpetersauren Silbers und salzsauren Baryts nur schwach;« weshalb Davy sie für reines Wasser ansah. Die Gase der Vacuolen sollen reines Stickgas gewesen seyn, obschon mitunter auf das 63fache verdichtet. Von coërcibeln Gasarten, die etwa in der Natur noch vorkommen, könnte man an *Schwefelwasserstoff*, *Phosphorwasserstoff*, *Chlorwasserstoff*, *Ammoniak*, *schwefelige Säure* denken; ein jeder dieser Körper hätte sich aber beim Oeffnen der Höhlen durch seinen frappanten Geruch auch in den kleinsten Mengen zu erkennen gege-

1) Diese Ann Bd. LXII, S. 132.

ben; davon wird weder von Brewster noch Davy etwas erwähnt.

Um also meine bereits ausgesprochene Ansicht zu repetiren, so halte ich die meisten, wo nicht alle, der expansibeln Flüssigkeiten, von denen bei Brewster die Rede ist, für liquide Kohlensäure. Aller Wahrscheinlichkeit nach besitzt diese ein nicht geringes Auflösungsvermögen für viele Mineralsubstanzen. (Ich erinnere an den Schwerspath des Hrn. Nicol, den Hornstein des Hrn. Northrop u. a.; S. 511 und 514 Anm.)

Die schwere und wenig ausdehnsame Flüssigkeit war, wofür sie auch Brewster hält, Wasser, das aber mit Kohlensäure imprägnirt seyn mufste und feste Stoffe gelöfst enthalten konnte. Vielleicht ist gerade der verschiedene Gehalt an aufgelösten Stoffen Ursache, dafs die expansibeln Flüssigkeiten verschiedener Krystalle in ihren physikalischen Eigenschaften einigermafsen von einander abwichen.

---

## VII. *Ueber das Problem der Diamantbildung; von R. Th. Simmler.*

---

Ich habe im Vorhergehenden plausibel zu machen gesucht, dafs die von Brewster entdeckten Flüssigkeiten von auffallend hohem Ausdehnungsvermögen liquide Kohlensäure seyen, durch aufgelöste Mineralsubstanzen in ihren Normaleigenschaften bisweilen etwas verändert. Diefs angenommen, Zweifel müssen natürlich Jedem bis zur experimentellen Bestätigung offen gelassen werden, kann man zur Idee gelangen, der Diamant, der sehr oft Höhlungen in Menge zeigt und zwar, nach Brewster's Untersuchungen [1]) mit begleitenden Umständen, welche auf einen starken Druck im Innern der Höhle schliefsen lassen — dieses geschätzte Ju-

1) Diese Ann. 1835, Bd. 36, S. 564.

wel sey vielleicht ebenfalls ein Krystallisationsproduct aus condensirter Kohlensäure.

Es ist zwar in den Brewster'schen Aufsätzen nirgends deutlich ausgesprochen, daſs er in Diamanten auch Flüssigkeiten beobachtet habe, vielmehr giebt die Anmerkung S. 484 der darüber stehenden unklaren Stelle die Deutung, daſs sie mit Luft gefüllt waren.

Ist diese Luft Kohlensäure, so konnte der Diamant dennoch sehr wohl aus jener liquiden Substanz krystallisirt seyn; die eingeschlossenen Tropfen dehnten sich beim Krystallisationsact, der mit einer Wärmeentwickelung verbunden ist, aus, comprimirten die Wände ihrer Höhle, so daſs, wegen eintretender Ungleichheit der Elasticitätsaxen, eben jene »polarisirende Structur« entstehen muſste, von der Brewster spricht. Indem aber die Tröpfchen eingeschlossener flüssiger Kohlensäure durch Druck ihre Höhlung erweiterten, konnte sich etwas davon, später, bei erhöhter Temperatur, alles vergasen. (Wir wissen ja durch Thilorier, wie sich tropfbare Kohlensäure im abgeschlossenen Raume bei verschiedenen Temperaturen verhält [1]).

Brewster glaubte, um seine Beobachtung der Farbenringe mit dem schwarzen Kreuz, rings um die Höhlen herum, zu erklären, dem Diamanten eine gummiartige Consistenz und vegetabilischen Ursprung zuschreiben zu müssen. Meines Dafürhaltens braucht man nicht so weit zu gehen, die Erscheinung ist mit derjenigen eines ungleich gepreſsten Glases zu vergleichen. Es wäre möglich, daſs die Verdichtung der Materie des Diamanten keine bleibende ist, daſs die Farbenringe im polarisirten Lichte nicht mehr auftreten, wenn die pressenden Gase im Innern der Höhlen entfernt sind.

An die Möglichkeit eines tropbarflüssigen Vorkommens der Kohlensäure in der Erdrinde haben auch schon andere Forscher gedacht. Ich verweise auf G. Bischof, in dessen Lehrbuche der physikal. chem. Geologie Bd. I, S. 332 ff. man weitläufige Erörterungen findet.

1) Ebendaselbst S. 564.

Das Kohlensäuregas, das an vielen Stellen mit einer gewissen Pression exhalirt wird, mufs im Schoofs der Erde in colossalen Quantitäten vorhanden seyn, da doch die *Nauheimer Sauerquellen* allein, nach Bunsens Messungen, jährlich 10000 Centner der Atmosphäre zuführen, und nach G. Bischof eine einzige Gasquelle bei *Burgbrohl* 2617 Centner jährlich liefert. Wie viel dergleichen Exhalationen kommen aber nicht in der Umgebung eines einzigen ausgebrannten oder thätigen Vulkans vor!

In Steinkohlenbergwerken geben die sogenannten »Bläser« Zeugnifs von der Abschliefsung und Compression des *Methylwasserstoffgases*, desgleichen das *Knistersalz* von Wielizka. Das Grubengas ist aber bis jetzt der Gewalt von nahe 3000 Atmosphären in der Natterer'schen Pumpe noch nicht unterlegen, daher können die von Brewster entdeckten expansiblen Flüssigkeiten nicht wohl comprimirtes Grubengas gewesen seyn.

Wenn also das Vorkommen liquider Kohlensäure in der Natur so gut wie erwiesen ist, so fehlt, um meine Ansicht von der Bildung des Diamanten (beiläufig vielleicht vieler anderer Mineralien) dem Gebiet der Hypothesen zu entreifsen, weiter nichts, als die Bestätigung des benöthigten Factums: dafs der Kohlenstoff in liquider Kohlensäure eben so auflöslich sey wie Kochsalz in Wasser, Schwefel in Schwefelkohlensäure oder Phosphor in flüssigem Schwefelphosphor. Bei den zahlreichen Versuchen, die ich schon, z. B. von pyrochemischen Gesichtspunkten aus, dem berühmten Probleme zugewandt, wollte ich es nicht unterlassen auch im Sinne dieser neuen Idee Experimente anzustellen. Leider stand mir in Breslau kein Natterer'scher Apparat zu Gebote und ich war daher genöthigt den Weg der ursprünglichen, Faraday'schen Manipulation einzuschlagen, der leider nicht zum Ziele führte. Eine starke (vielleicht doch schlecht gekühlte) Wasserstandsröhre von 6mm Linien und 4mm Wanddicke wurde mit einer auf die Capacität berechneten Menge kohlensauren Ammoniak und Schwefelsäure beschickt, etwas Kohlenstoff in feinster Zertheilung zuge-

fügt [1]), hierauf zugeschmolzen und in umgekehrter wenig geneigter Lage in eine Kältemischung gebracht; nach einigen Stunden explodirte die Röhre, ohne daſs ich etwas von flüssiger Kohlensäure gesehen hätte, ein zweites und drittes Mal ging es nicht besser. Ich gab daher den Versuch auf und hege die Hoffnung, es werde wohl ein Experimentator, dem die neuern, so bequemen und gefahrlosen Hülfsmittel zu Gebote stehen, es nicht verschmähen, meine Vermuthung zu prüfen. Es lohnt sich wohl überhaupt der Mühe die Solutionsfähigkeit der flüssigen Kohlensäure in Bezug auf Ametalle und Mineralstoffe, z. B. Silicate, Carbonate, Phosphate, Sulfate etc. genauer als es bisher geschehen, zu studiren. Versuche liegen zwar vor von Thilorier und Niemann, doch in beschränktem Maaſsstabe. Ob ein alkalisches Metall aus liquider $CO_2$ bloſs CO oder auch Kohle abscheide, die vielleicht *statu nascendi* in der überschüssigen Flüssigkeit gelöst bleibe,

1) Den Kohlenstoff in Form eines russigen Pulvers stellte ich mir durch Ueberleiten von $CS_2$ Dampf über mäſsig erwärmtes Natrium dar. Dasselbe färbt sich anfangs rosa, später dunkelbraun, quillt auf, entzündet sich bei zu starker Erwärmung von Auſsen, und brennt mit intensiv röthlicher Feuererscheinung. Die schwarze poröse Masse löste sich zum Theil in Wasser mit dunkel oliven grüner Farbe, zurückblieb ein schwarzes, nach dem Trocknen lockeres Pulver, das auf Platinblech bis auf eine Spur Kieselsäure (vom reducirten Silicium der Glasröhre) verglimmte. Auffallend war mir bei der Destillation die starke Gasentwickelung, obschon ich den überschüssigen $CS_2$ in einem Bunsen'schen, mit Eis gekälteten Recipienten auffing. Das uncondensirt weggehende Gas, das in einem Cylinder unter erkaltetem Wasser aufgefangen wurde, war farblos, roch ähnlich wie $CS_2$, brannte mit bläulicher Flamme und schien mir, dem Zersetzungsproceſs nach, der von Baudrimont entdeckte CS zu seyn. Die olivengrüne Lösung roch eigenthümlich, nicht gerade an HS erinnernd, mit HCl entwickelte sich HS und es fiel ein chocoladebrauner Niederschlag in geringer Menge, der mit $CS_2$ geschüttelt viel Schwefel abgab und schwarz wurde. Er bestand nachweisbar aus C und S, ist aber vielleicht eins der von Löwig entdeckten und von Heimann untersuchten *Hydrocarbosulfiden*. (Vergl. Max. Heimann: *Quam vim exerceat carboneum sulphuratum in amalgama natrii quaeritur. Dissertatio inauguralis. Vratislav* 1858)

scheint auch noch nicht genau ermittelt. Die Kohlensäure, die in Wasser gelöst eine so eminente Rolle in den Laboratorien der Gebirge übernommen hat, ist vielleicht nicht minder berufen als selbständiges Liquidum unter hohem Druck die geheimnifsvolle geometrische Gestaltung mancher Mineralstoffe zu vermitteln.

Es wird wohl auffallen, dafs ich es wage, nach den glänzenden Entdeckungen über das *Silicium* und *Boron*, die wir in neuester Zeit der unermüdlichen Thätigkeit der Hrn. Wöhler und Deville verdanken, einen anderen als pyrochemischen Weg der Diamantbildung für möglich zu halten, ich glaube aber es sind die Gründe, die mich dazu bewegen, vorläufig noch nicht so leicht zu beseitigen.

Seit Entdeckung der stofflichen Identität des Diamants Graphits und der Holzkohle mag es wohl wenige Chemiker gegeben haben, die nicht schon Ideen gehegt oder Versuche über die Diamantbildung angestellt hätten. Trotzdem ist über diesen so interessanten Gegenstand wenig in die Oeffentlichkeit gelangt; vielleicht aus einer gewissen Scheu; es ist diefs nicht zu billigen, denn negative Resultate über ein berühmtes Problem haben mindestens den Nutzen, dafs Andere sich nicht mit Wiederholungen quälen, sondern von neuen Gesichtspunkten ausgehen.

Was man über angebliche Diamanterzeugung liefst beruht z. Th. auf solchen Täuschungen, dafs man sich eines billigen Erstaunens nicht enthalten kann [1]). Die meisten Versuche aber, die in dieser Richtung zur Oeffentlichkeit kamen, bezweckten den Kohlenstoff zu schmelzen oder durch Schmelzprocesse aus irgend einer Verbindung abzuscheiden und krystallisirt zu erhalten. Man hat indefs immer die Erfahrung machen müssen, dafs hohe Temperaturen dem Diamanten nicht sehr zuträglich sind; man beobachtete meist Uebergang in eine graphitähnliche Modification. Der Graphit allein schien die dem Feuer gerechte Form des Kohlenstoffs zu seyn, dieser wurde mit Leichtigkeit aus orga-

1) Gannal's Diamanten. Diese Ann. Bd. XIV, S. 387, Bd. XV, S. 311.

nischen Substanzen, aus Gufseisen u. s. w. abgeschieden und krystallisirt erhalten.

Zu Anfang dieses Decenniums dachte kaum mehr Jemand an die Möglichkeit einer pyrochemischen Diamantbildung und schon früher hatten die Ansichten von Liebig, Petzhold, Bischof, Brewster etc. Platz gegriffen. Wenn uns nun die letzten Jahre durch die schöne Entdeckung des krystallisirten Siliciums und Borons eines Bessern zu belehren scheinen, so ist es doch gut nicht zu rasch zu urtheilen, sondern den gegenwärtigen Sachbestand einer ruhigen Kritik zu unterbreiten.

Worauf stützen sich die wieder neubelebten Hoffnungen einer möglichen Diamantbildung auf feurigem Wege?

Zunächst auf das krystallisirte *Boron*, das mit allen ausgezeichneten Eigenschaften des Diamanten begabt ist: doch schon hier zeigt sich eine Abweichung in der Krystallform, dieser ist *regulär*, jenes *quadratisch* ausgebildet.

Schon seit längerer Zeit hat man in der Chemie des *Siliciums*, *Borons* und *Kohlenstoffs* Analogien entdeckt. Diese drei Elemente stehen in Bezug auf die Atomgewichte nahezu in einem Verhältnisse der *Triade*, wie etwa *Chlor*, *Brom*, *Jod*, vorausgesetzt, dafs Si = 14,2; das Boron steht alsdann mit 10,9 fast in der Mitte. Das Verhalten zum Sauerstoff hat bei allen dreien viel Aehnliches, und doch begegnen wir hier in Bezug auf die Verbindungsverhältnisse fatalen Unsicherheiten. Nach der Entdeckung des *Kieselsesquioxydes* durch Wöhler und Buff könnte die Ansicht, dafs die Borsäure 2 Atome Radical enthielte wieder mehr Wahrscheinlichkeit gewinnen, freilich bleibt denn, um die Parallele mit Silicium herzustellen, noch eine Verbindung $BoO_2$ zu entdecken.

Durch die neueste Entdeckung der Isomorphie zwischen *Zinn- und Kieselfluorohaliten* durch Marignac [1]), werden ältere Gründe für das Kieselaequivalent 14, welchen schon Berzelius grofse Anerkennung hat widerfahren lassen [2]),

1) Journal f. prakt. Chemie Bd. 74, S. 161 ff.

2) Berzelius Lehrb. der Chemie 5. Aufl. Bd. 3, S. 1202.

vermehrt und es kommt vielleicht einmal der Tag, wo die Anomalien verschwinden, indem der Schleier fällt, der diese schwierigen Verhältnisse der Constitution unserer Erkenntnifs verhüllt.

Zur Stunde ist man noch nicht so weit. *Boron*, *Silicium*, *Titan*, *Aluminium* mögen einander, soweit wir sie kennen, näher stehen als irgend anderen Elementen; die *Kohle* mufs man aber, trotz aller auffallenden Aehnlichkeiten mit obigen Körpern, jetzt noch als einen Stoff mit sehr unterscheidenden Merkmalen betrachten. Haben auch die elementaren Modificationen gewisse Beziehungen zu einander, so tritt doch schon eine grofse Abweichung in den *Chloroidverbindungen* ein; diese gestatten uns den Kohlenstoff in eine Menge von Verbindungen überzuführen, von denen wir bis jetzt bei Kiesel und Boron kaum leise Andeutungen haben. Ich meine hier die Rolle, welche der Kohlenstoff im organischen Reiche spielt. Die Zahl der Radicale, welche derselbe mit dem Wasserstoff, zum Theil auch Stickstoff bildet, übertrifft bei Weitem die Zahl der bekannten Elemente des Mineralreichs. Man hat weder Boron noch Silicium dazu bringen können, die Rolle des Kohlenstoffs zu übernehmen, und wenn uns etwas Hoffnung läfst auf spätere Entdeckung, so stützen wir sie auf die wissenschaftlich so interessanten Löwig'schen *Stannaethyle* und jene Analogien zwischen Zinn und Silicium. Bis dahin bleibt aber die langgezogene Induction in ihren Zwischengliedern experimentell zu bestätigen.

Noch ist zu bemerken, dafs der Kohlenstoff auch zum *Fluor* durchaus nicht das Verhalten zeigt, das Bor, Silicium, Titan, Tantal, Zinn so sehr charakterisirt.

In dem Aufsatze: »*Analysen und physikalische Eigenschaften des Bors*«.[1]), machen die Verfasser einen Kohlenstoffgehalt des krystallisirten Bor's von 2,4 bis 4,3 pCt. bekannt und bemerken hierzu, dafs der Kohlenstoff im Diamantzustande darin enthalten betrachtet werden könne. Damit wird gleichsam die Lehre einer »*Bidimorphie*« der Ele-

1) Ann d Chem u. Pharm. CI, S. 113.

mente aufgestellt und der den quadratischen Borkrystallen beigemengte Kohlenstoff wäre dem Bor selbst »*isobidimorph*«, natürlich wird man sich dann *vice versa* erlauben dürfen, ein regulär krystallisirendes Bor zu vermuthen, das man den später vielleicht zu entdeckenden, regulären Kohlenstoffdiamanten beigemengt findet.

Ohne die Berechtigung dieser Hypothesen sehr nahe treten zu wollen, mache ich nur darauf aufmerksam, dafs sie ganz neue Begriffe aufstellen, die sich erst an anderen Beispielen gehörig befestigen müssen; denn dafs sogar einzelne Zustände von Elementen wieder ihre Dimorphien haben könnten, hat bis jetzt Niemand vermuthet. Wegen der Diamanthärte allein darf man das Bor noch nicht in zu grofse Conjunction mit dem Kohlenstoff bringen; für alle andern Härtegrade giebt es zahlreiche Beispiele, ohne dafs die Substanzen deswegen in irgend welcher nahen Beziehung stünden. Der demantoïde Kohlenstoff des quadratischen Boron kann am Ende seine eigenthümlichen Bildungsgesetze haben und es ist nicht gesagt, dafs der natürliche, regulär krystallisirende Diamant denselben ebenfalls unterworfen sey. Ich glaube somit, dafs meine Vermuthung über die Diamantbildung, selbst bei gegenwärtigem Standpunkt der Erkenntnifs, noch neben der Wöhler-Deville'schen Platz greifen kann. Ich würde vielleicht zurückhaltender seyn, wenn nicht viele pyrochemische Versuche, zum Theil auf die neuesten Erfahrungen gegründet, mir ein negatives Resultat gegeben hätten.

Gewifs waren die beiden ausgezeichneten Experimentatoren die ersten, welche ihre Entdeckung auf das berühmte Problem anwandten und den Versuch anstellten, den Reinsch vorschlägt [1]), nachdem er mit den Entdeckungen der beiden Forscher bekannt geworden. Würde dieser Versuch ein Resultat geben, so hätte wahrscheinlich schon längst Berzelius die künstlichen Kohlenstoffdiamanten entdeckt; denn er sagt in der 5. Aufl. S. 316 Bd. I. seines Lehrbuchs: »Mit kohlensaurem Alkali gemengt und erhitzt ver-

1) Neues Jahrb. d Pharm. Bd VII, S. 175.

brennt das Bor auf Kosten der Kohlensäure, es wird Kohle reducirt und die Masse davon geschwärzt.« Ob die Schlacke nun thonsaures oder borsaures Alkali sey, wird nicht so sehr ins Gewicht fallen; beide sind leicht flüssig, lösen aber keinen Kohlenstoff. Das Aluminium wird sich aber zum Kohlenstoff etwa so verhalten wie das Zink, das bei einem derartigen Versuche allerdings Kohlenstoff aufnahm, ihn aber bei Behandlung mit Salzsäure theils als übelriechenden Kohlenwasserstoff, theils als amorphe schwarze Flocken abschied.

Gesetzt es gelänge auch, vielleicht in nächster Zeit, Kohlenstoffdiamanten herzustellen nach dem Wöhler-Deville-schen Verfahren, ich will die Möglichkeit durchaus nicht so positiv abstreiten [1]), (sind wir doch in der Chemie leider noch nicht so glücklich, gleich den Astronomen, aus dem bisher Beobachteten mit Sicherheit auf das Kommende zu schliefsen), so ist doch noch die Frage: konnte sich die Natur derselben Mittel und Wege bedient haben? Die Geschichte der Wissenschaft lehrt uns, wie sehr man geneigt ist, jede im Laboratorium gemachte Entdeckung, ohne umfassendere Kritik, auf Phänomene der Natur anzuwenden. Ich verweise beispielsweise auf die Bildung der sogenannten Schwefelquellen und die bezüglichen Hypothesen von Davy, Durocher und besonders Frémy [2]).

Durchgeht man die Literatur des Diamants, so fällt es immerhin auf, wie viele Forscher sich dahin einigen, der Diamant habe seinen Ursprung der Kohlensäure zu verdanken, aus der er durch Reduction hervorgegangen sey, nach dem einen in hoher, nach anderen in niedriger Tem-

1) Da Descloizeaux in 4 Stücken des schwarzen körnigen Diamanten (Carbonate) von Bahia sowohl in äufseren als inneren Höhlen kleine Goldtheilchen eingeschlossen fand, so möchte noch zu versuchen seyn, ob etwa schmelzendes Gold Kohlenstoff auflöse, so wie Zink oder Zinn das Silicium. Descloizeaux's Entdeckung nachzuschlagen in Liebig und Kopp's Jahresbericht für 1856, S. 828, oder auch: Neues Jahrbuch für Mineralogie und Geognosie von Leonhard und Bronn. 1857. S. 328.

2) *Comptes rendus*. 1853. 178.

peratur; an liquide $CO_2$ scheint aber bisher Niemand gedacht zu haben. Solche Aussprüche über Diamantbildung haben bekanntlich gethan: Fuchs[1]), Göbel[2]), Hausmann[3]), Reinsch[4]).

Man hatte seiner Zeit viel Hoffnung, etwas über die Bildung des Diamanten entscheiden zu können, wenn man nur erst welche in festem Gestein eingewachsen gefunden haben würde. Es ist die Entdeckung mittlerweile in Brasilien gemacht worden, aber nun ist der Streit, ob der *Itacolumit* ein neptunisches oder plutonisches Gebilde sey. Soweit ich ihn kenne, mufs ich ihn eher für einen sehr glimmerigen Sandstein (Quarzit), als für ein ächt krystallinisch-eruptives Gestein halten, er mag als ein Derivat der Granite und Gneise zu betrachten seyn, welche er ebenso umzieht, wie das Rothliegende die Porphyrberge Schlesiens. Wie ich die niedlich ausgebildeten Quarzdihexaeder, die ich im Rothliegenden zu Langwaltersdorf, auf einer Tour nach Adersbach, in Menge antraf, von den in der Gegend vielfach auftauchenden Porphyren ableite, so bin ich auch geneigt, den Sitz des Diamanten im Itacolumit für secundär zu halten. Die Entdeckung des Diamanten in Brasilien, Nord-Carolina, Rufsland u. s. w. mag in die Movettenperiode der grofsen Gneis- und Graniteruptionen dieser Länder fallen. In Höhlenräumen konnte sich die Kohlensäure in grofser Menge ansammeln und zuletzt durch eigenen Druck condensiren. Sey es nun, dafs sich Kohle schon im Gesteine vorfand (Graphit in Gneifs bei Passau, Anthracit im selben Gestein zu Offenburg in Baden, in Piemont u. a. v. a. O.), oder dafs Kohlensäure erst reducirt wurde, meine Hypothese nimmt an, der Kohlenstoff sey in liquider Kohlensäure löslich. Nimmt später der Druck ab, kann $CO_2$ durch Risse und Spalten langsam verdunsten, dann werden die Kohlenstoffkrystallisationen beginnen können. Es kann einmal

1) Neues Jahrb. f. Mineralogie. 1844. S. 726.
2) Diese Ann. 1830. Bd. XX, S. 539.
3) Ersch und Gruber, Allgem. Encyclop. Art: Diamant.
4) Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. VII, S. 175.

kommen, dafs der Druck plötzlich schwindet und die Flüssigkeit sehr schnell verdunstet, möglich, dafs dann jener derbe, *schwarze* Diamant sich bildet, der im Handel »*Carbonate*« genannt wird und wovon schon sehr ansehnliche Stücke gefunden wurden.

Bekanntlich sind auch die rohen Diamanten oft von einer rauhen, schuppigen, höckerigen, bleifarbenen Rinde überzogen, die man noch keiner genaueren chemischen Untersuchung gewürdigt zu haben scheint. Auch diese Rinde könnte ja blos Kohlenstoff seyn, im letzten, raschen Momente des Auskrystallisirens granulinisch niedergeschlagen auf die Oberfläche des langsam gebildeten Diamanten. (Die plötzlich beschleunigte Verdunstung des $CS_2$ bei der Krystallisation des rhombischen Schwefels giebt hierzu ein gutes Beispiel.)

Bei meiner Hypothese bietet das Vorkommen von eingeschlossenen Quarzsplittern, von Zellgeweben u. dgl. keine besondere Schwierigkeit [1]); obschon ich gestehen mufs, dafs ich an das Letztere, nach dem was ich an einem, mir von Hrn. Geheimrath Göppert freundlichst unter Mikroskop gezeigten, von ihm in diesen Ann. Bd. XCII, S. 658 beschriebenen Diamanten gesehen, sehr starken Glauben nicht habe. Die holz- und sepiabraunen Flecke waren allerdings von einem feinen Netzwerk durchzogen, doch schienen mir die höchst unregelmäfsigen Polygone hier und da Spuren einer centralen Anordnung zu zeigen, wie diefs auf der Politur älterer Möbel oder gefirnifster Wandkarten so häufig zu bemerken ist. Die zellige Structur wäre also rein mechanischen Ursprungs.

Wenn der Diamant sich in der Natur wie das Boron oder Silicium gebildet hat, dann ist es doch auffallend, dafs man bis jetzt weder Bor, noch Silicium, noch Aluminium in Begleitung auffand, es wäre denn, dafs diese Substanzen bisher verkannt wurden; oder sollten jene kleinen durch-

1) Hätte sich z. B. die Kohle als Anthracit in der flüssigen Kohlensäure aufgelöst, dann ist auch gleich zu begreifen, wie allenfalls Zellgewebe in einem Diamanten eingeschlossen werden könnte.

sichtigen, nicht näher bestimmbaren Krystalle, die neben eisenhaltigem Thon als Asche, bei der Verbrennung von *derbem* Diamant durch Rivot [1]), zurückblieben, etwas dergleichen gewesen seyn?

So sehr jene Aussagen darnach klingen, so stimmt doch auf der anderen Seite das wiederum nicht, was Brewster über Diamanten bei Gelegenheit der Koh-i-noor-Untersuchungen mitgetheilt hat [2]). Ganz besonders interessant ist ein roher Diamant im brittischen Museum, der eine ziemlich grofse Höhle besitzt, aus der ein kleiner *gelber* Diamant über der Oberfläche des anderen hervorragt. Brewster hält ihn für im flüssigen Zustande herausgedrungen und momentan krystallisirt. Tavernier spricht von einem grofsen Diamanten mit einer schwarzen Höhle in der Mitte. Beim Entzweischneiden fanden sich 8 bis 9 Karat einer schwarzen Materie (*boue végétale* von T. genannt) [3]).

So viel über das Problem des Diamanten vom heutigen Standpunkte aus. Noch sehr viele interessante Bemerkungen liefsen sich zwar herbeiziehen, doch alsdann würde das Volum der Arbeit dem Zwecke einer Abhandlung für eine wissenschaftliche Zeitschrift nicht mehr entsprechen. Ich breche daher meine Erörterungen ab und füge zum Schlufse noch bei:

Sollte der Diamant sich in der Natur wirklich nach meiner Vorstellung gebildet haben, so glaube ich, kann die künstliche Darstellung keine sehr grofsen Schwierigkeiten darbieten; ja, ich bin sogar der Meinung, man müfste, bei der Präcision mit der sich der Verdunstungsprocefs regeln liefse, ganz ausgezeichnet grofse und schöne Krystalle in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit erhalten.

Im Uebrigen den hypothetischen Inhalt dieser Betrachtungen nicht verkennend, hoffe ich, dafs man mir diese Publication nicht zu sehr verübeln wird; vielleicht habe ich

1) Institut. 1849. S. 73; auch Journ. f. pr. Chemie. Bd. 47, S. 460.

2) Centralblatt für Naturwissenschaften und Anthropologie, red. von Prof. Fechner. 1853. No. 17.

3) Institut. 1852. 407.

aber das Vergnügen, auf die ausgesprochenen Ideen hin von irgend einer Seite eine Belehrung oder Bestätigung zu erfahren.

Breslau, im October 1858.

---

## VIII. *Einige Bemerkungen zum Aufsatz des Hr. Kirchhoff „Ueber die Spannungen des Dampfes von Mischungen aus Wasser und Schwefelsäure"*[1]; *von A. Wüllner,*

Docent an d. Univ. zu Marburg.

Hr. Kirchhoff wendet in dieser Abhandlung die in einer früheren Mittheilung [2]) aufgestellte Relation zwischen der Wärmemenge, welche beim Lösen von Salzen frei oder latent wird, und der Spannkraft des Wasserdampfes aus der Lösung des Salzes auf die von Hrn. Regnault gegebenen Zahlen für die Spannkraft des Wasserdampfes aus verschiedenen Hydraten der Schwefelsäure an. Er nimmt dabei an, daſs jenes Gesetz wir für Salzlösungen so auch für jedes Flüssigkeitsgemisch seine Gültigkeit behalte, dessen Dampf reiner Wasserdampf ist.

Daſs jedoch dieses Gesetz für Salzlösungen nicht gültig sey, habe ich bereits nachgewiesen, indem ich zeigte, daſs die Spannkraftsverminderungen, welche ein gelöstes Salz veranlaſst

1) proportional seyen der Menge der gelösten festen Substanz
2) Functionen der Temperatur seyen, welche keine Beziehung zwischen dieser und andern Eigenschaften der Salze erkennen lassen [3]).

1) Pogg. Annal. Bd. 104, S. 612.
2) Pogg. Annal. Bd. 103, S. 177.
3) Pogg. Annal. Bd. 103, S. 529.

In meiner Abhandlung über die Spannkraft der Dämpfe aus Lösungen von Salzgemischen [1]), wies ich dann noch besonders nach, dafs diese Function nicht zusammenhänge mit der Wärmemenge $Q$, welche beim Lösen der Salze gebunden wird, wenigstens nicht in der Weise, als es der Satz des Hrn. Kirchhoff verlangt. Behalte ich die auch dort angewandte Bezeichnung des Hrn. Kirchhoff bei, so müfste bei den von mir untersuchten Salzen, für Kochsalz, Chlorkalium, Kali- und Natron-Salpeter, schwefelsaures Kali und Zucker das Verhältnifs

$$\frac{\mu}{\pi'}$$

in welchem $\mu$ die Spannkraft der Salzlösung, $\pi'$ die des reinen Wassers bei derselben Temperatur bedeutet, mit steigender Temperatur abnehmen, für Glaubersalz hingegen hätte es zunehmen müssen. Die Versuche hatten jedoch gezeigt, dafs dieses Verhältnifs nur für Chlorkalium, Kali- und Natron-Salpeter ein mit steigender Temperatur abnehmendes ist, während es für Kochsalz und Glaubersalz constant, für schwefelsaures Kali und Zucker sogar mit steigender Temperatur zunehmend ist.

Die Uebereinstimmung, welche sich zwischen den von Hrn. Regnault gegebenen und den von Hrn. Kirchhoff nach der von ihm aufgestellten Gleichung berechneten Spannkräften von Gemischen aus Schwefelsäure und Wasser wenigstens zum Theil findet, war mir daher sehr auffallend, besondes da diese Gemische das erste aus Hr. Kirchhoff's Gleichung allgemein folgende Gesetz [2]), dafs nämlich die Spannkräfte der Schwefelsäurehydrate, als eines Gemisches, bei welchem Wärme frei wird, rascher wachsen müssen als die Spannkräfte des Dampfes aus reinem Wasser, nicht befolgen.

Hr. Regnault hat in einer Tabelle [3]), welche sich mit ungemeiner Genauigkeit den beobachteten Zahlen an-

1) Habilitations-Abh. Marburg, Juli 1858. Pogg. Ann. Bd. 105, S. 85.
2) Man sehe Pogg. Ann. Bd. 102, S. 200.
3) *Annales de chim. et de phys.* $3^{me}$ *serie T.* 15, *p.* 179.

schliefst, die Spannkräfte der verschiedenen Gemische aus Schwefelsäure und Wasser von 5° bis 35° C. zugleich mit ihrem Verhältnifs zu den Spannkräften des Wasserdampfes zusammengestellt. Folgende Zahlen sind aus derselben entnommen.

Es ist das Verhältnifs $\frac{\mu}{\pi}$ für

| Temper. | $SO^3+2HO$ | $SO^3+3HO$ | $SO^3+4HO$ |
|---|---|---|---|
| 5° C. | 0,0161 | 0,0594 | 0,1318 |
| 10 | 0,0126 | 0,0564 | 0,1309 |
| 15 | 0,0103 | 0,0513 | 0,1298 |
| 20 | 0,0088 | 0,0491 | 0,1288 |
| 25 | 0,0078 | 0,0478 | 0,1284 |
| 30 | 0,0071 | 0,0472 | 0,1287 |
| 35 | 0,0067 | 0,0474 | 0,1299 |
| | $SO^3+5HO$ | $SO^3+6HO$ | $SO^3+8HO$ |
| 5 | 0,1980 | 0,3271 | 0,4848 |
| 10 | 0,2057 | 0,3305 | 0,4873 |
| 15 | 0,2106 | 0,3319 | 0,4877 |
| 20 | 0,2145 | 0,3329 | 0,4882 |
| 25 | 0,2180 | 0,3351 | 0,4904 |
| 30 | 0,2223 | 0,3387 | 0,4956 |
| 35 | 0,2277 | 0,3443 | 0,5036 |
| | $SO^3+10HO$ | $SO^3+12HO$ | $SO^3+18HO$ |
| 5 | 0,6305 | 0,6777 | 0,8348 |
| 10 | 0,6303 | 0,7005 | 0,8414 |
| 15 | 0,6268 | 0,7083 | 0,8379 |
| 20 | 0,6227 | 0,7082 | 0,8327 |
| 25 | 0,6204 | 0,7053 | 0,8287 |
| 30 | 0,6211 | 0,7022 | 0,8278 |
| 35 | 0,6252 | 0,7008 | 0,8313 |

Für die beiden ersten Gemische ist das Verhältnifs mit steigender Temperatur abnehmend. Für die Gemische $SO^3+4HO$, $SO^3+10HO$, $SO^3+12HO$, $SO^3+18HO$, ist es ebenso unzweideutig für alle beobachteten Temperaturen constant, denn die Schwankungen in den Zahlen, indem sie erst wachsen, dann abnehmen, oder umgekehrt erst

abnehmen dann wachsen, oder gar 3mal ihr Zeichen ändern, sind so unbedeutend, dafs man sie mit Fug den unvermeidlichen Ungenauigkeiten überweisen kann. Bei den 3 übrigen Gemischen findet allerdings scheinbar ein Wachsen des Verhältnisses $\frac{\mu}{\pi}$, statt; erwägen wir aber, dafs dasselbe höchst unbedeutend ist, dafs die Differenzen gleichen Schwankungen ausgesetzt sind, wie die Zahlen der anderen Gemische, so scheint es mir gestattet zu seyn, auch für diese die Constanz der Zahlen anzunehmen, besonders da die Gemische, für welche die Constanz des Verhältnisses $\frac{\mu}{\pi}$ unzweideutig ist, theils einen gröfseren, theils einen geringeren Wassergehalt besitzen.

Hieraus folgt zugleich, dafs die Spannkräfte der verschiedenen Gemische nicht wie es die Gleichung des Hrn. Kirchhoff verlangt, verschiedene Functionen der Temperatur sind, sondern dafs es dieselben Functionen nur mit anderen Constanten sind. Nur die beiden ersten Gemische machen eine Ausnahme, jedoch auch nicht in einem Hrn. Kirchhoff günstigen Sinne. Es kann das jedoch nicht auffallen, da dieselben nicht eigentlich Gemische aus Schwefelsäure und Wasser, sondern Verbindungen nach festen Verhältnissen, wahre Hydrate, Salze aus Schwefelsäure und Wasser sind.

Wenn ich nun auch von vornherein der Ansicht war, dafs Gemische aus Schwefelsäure und Wasser nicht wie es Hr. Kirchhoff betrachtet, in die Kategorie der Salzlösungen gehören, so habe ich doch versucht ob sich auch hier das von mir aufgestellte, mit der Gleichung des Hrn. Kirchhoff im Widerspruch stehende Gesetz der Proportionalität zwischen der Menge der gelösten wasserfreien Substanz und der Gröfse der Verminderung der Spannkraft des Dampfes bei ein und derselben Temperatur bestätigte. Auch dieses zeigte sich mit Ausnahme der beiden ersten Hydrate und des Gemisches mit gröfstem Wassergehalt gültig.

Nehme ich für die Gemische das Mittel aus der von

Hrn. Regnault gegebenen oben zum Theil angeführten Zahlen, so ist für

| | | |
|---|---|---|
| $SO^3 + 4HO$ | $\mu = 0{,}1296\,\pi'$ | $V = \pi' - \mu = 0{,}8704\,\pi'$ |
| $SO^3 + 5HO$ | $0{,}2139\,\pi'$ | $0{,}7861\,\pi'$ |
| $SO^3 + 6HO$ | $0{,}3342\,\pi'$ | $0{,}6658\,\pi'$ |
| $SO^3 + 8HO$ | $0{,}4904\,\pi'$ | $0{,}5096\,\pi'$ |
| $SO^3 + 10HO$ | $0{,}6249\,\pi'$ | $0{,}3751\,\pi'$ |
| $SO^3 + 12HO$ | $0{,}7023\,\pi'$ | $0{,}2977\,\pi'$ |
| $SO^3 + 18HO$ | $0{,}8339\,\pi'$ | $0{,}1661\,\pi'$ |

Wenn man nun, wie ich es in meinen früheren Mittheilungen gethan, hieraus berechnet, welche Verminderungen ein Theil Schwefelsäure in 100 Theilen Wasser gelöst hervorbringen würde, indem man die Ausdrücke der 3. Columne durch resp. 25 — 20 — 16,66 etc. dividirt, so geben die 6 ersten Gemische nahezu gleiche Zahlen. Dieselben sind

$$V = 0{,}0348\,\pi'$$
$$0{,}0393\,\pi'$$
$$0{,}0399\,\pi'$$
$$0{,}0400\,\pi'$$
$$0{,}0375\,\pi'$$
$$0{,}0342\,\pi'.$$

Das Gemisch mit dem gröfsten Wassergehalt fällt aus, dasselbe giebt gleicherweise behandelt

$$V = 0{,}0300\,\pi.$$

Bei den übrigen Gemischen ist der Ausdruck für die Verminderung durch ein Theil Schwefelsäure in 100 Wasser auf diese Weise berechnet mit sehr grofser Annäherung derselbe. Dafs derselbe nicht ganz gleich ist liegt einmal darin, dafs die Zahl der Beobachtungen aus denen die Mittel genommen sind, zu klein ist, hauptsächlich aber daran, dafs Gemische aus Schwefelsäure und Wasser wie schon erwähnt, überhaupt nicht als Salzlösungen betrachtet werden dürfen, sondern, da das einfach Schwefelsäurehydrat als solches eigene Spannung und einen festen Siedepunkt hat, als Gemische von einfach Schwefelsäurehydrat und Wasser. Nur in *niederen* Temperaturen können sie *annähernd* den für

Salzlösungen gültigen Gesetzen folgen, so lange nämlich das einfach Schwefelsäurehydrat als solches noch keine merkliche Spannung hat. In höheren Temperaturen fallen sie ganz entschieden unter die Klasse von binären Gemischen, welche sich in allen Verhältnissen lösen. Von diesen hat aber Hr. Magnus nachgewiesen [1]), dafs deren Spannkraft im allgemeinen zwischen die der einzelnen Flüssigkeiten fällt. Hr. Regnault theilte später noch einige Zahlen mit [2]), aus welchen das gleiche Resultat hervorgeht, ohne dafs man jedoch daraus erkennen könnte, *wie* die Spannkraft mit der Menge der einen oder anderen angewandten Flüssigkeit sich ändert. Ueberhaupt sind in dieser Richtung noch keine Versuche angestellt, welche uns die Gesetze dieser Vorgänge kennen lehren.

Aus allem dem scheint mir hervorzugehen, dafs auch die Spannkraftsverhältnisse der Gemische aus Wasser und Schwefelsäure nicht mit der von Hrn. Kirchhoff aufgestellten Relation übereinstimmen. Es erübrigt noch zu erklären, wie trotzdem die Rechnung des Hrn. Kirchhoff Zahlen ergeben kann, welche wenigstens für die 6 letzten Gemische sich den von Hrn. Regnault gegebenen anschliefsen.

Hr. Kirchhoff hat die Zahlen nach 2 Gleichungen berechnet. Die erste derselben ist

$$\log \frac{\mu}{\pi'} = C - \frac{31{,}28}{273+t} \frac{\partial Q}{\partial x} \qquad (1)$$

worin $C$ eine von $t$ unabhängige Gröfse, $t$ die Temperatur nach Graden der Centesimalscala gerechnet, $Q$ die Wärmemenge bedeutet, welche bei der Mischung von 1 Aequivalent $SO^3+HO$ mit $x$ Aequivalenten Wasser frei wird.

Die Werthe von $\frac{\partial Q}{\partial x}$ sind für die Mischungen, bei denen sich Uebereinstimmung der Zahlen findet, von Hrn. Kirchhoff nach einer Thomsen'schen Gleichung berechnet folgende:

1) Pogg. Ann. Bd. 38, S. 93. Bd. 93, S. 580.

2) *Comptes rendus* Bd. XXXIX und Pogg. Ann. Bd. 93, S. 573.

| $x$ | $\frac{\partial Q}{\partial x}$ | $x$ | $\frac{\partial Q}{\partial x}$ |
|---|---|---|---|
| 4 | 9,36 | 9 | 2,68 |
| 5 | 6,79 | 11 | 1,90 |
| 7 | 4,04 | 17 | 0,88 |

Nun berechnet Hr. Kirchhoff zunächst aus der gröfsten der bei jedem Gemisch von Hrn. Regnault gemessenen Spannkräfte nach Gleichung (1) $C$ für jedes Gemisch, und dann daraus die Spannkräfte desselben. Es ist klar, dafs auf diese Weise die Abweichungen unmöglich grofs seyn können, da der Factor von $\frac{\partial Q}{\partial x}$ zwischen diesen Temperaturgränzen durchschnittlich nur zwischen 0,0690 u. 0,0759 schwankt. Dazu kommt noch, dafs die 3 ersten Reihen $SO^3 + 5HO$, $SO^3 + 6HO$, $SO^3 + 8HO$, bei denen der Einflufs des zweiten Gliedes der Gleichung am gröfsten ist, diejenigen sind, deren Verhältnifs $\frac{\mu}{\pi}$ bei steigender Temperatur geringe wächst. Uebrigens sind aber die Abweichungen in niederen Temperaturen durchschnittlich nicht nur relativ, sondern auch absolut die gröfsern, wie es auch nach dem ausgeführten seyn mufs.

In dieser Gleichung macht Hr. Kirchhoff die Annahme, dafs der Dampf des reinen Wassers ebenso als der der Gemische, sich wie ein vollkommnes Gas verhalte. Er erhält dadurch einen Ausdruck für eine Constante $K$ (siehe Pogg. Ann. Bd. 103, S. 200 und 183), durch welchen die allgemeine Gleichung jene einfachere Form erhält. In Gleichung (2) macht Hr. Kirchhoff diese Annahme nicht, sondern er berechnet jene Constante aus der Gleichung, indem er zunächst zwei Werthe der von Hrn. Regnault beobachteten Spannkräfte als bekannt voraussetzt. Anstatt der ersten Gleichung

$$\log \mu = C + \log \pi - \frac{21,28}{273 + t} \frac{\partial Q}{\partial x}$$

wird dieselbe dann

$$\log \mu = C - 4,726 \log (273 + t) - \frac{2859}{273 + t} - \frac{21,28}{273 + t} \frac{\partial Q}{\partial x}, \quad (2)$$

wo $C$ natürlich eine andere Bedeutung hat als vorhin und für jedes Gemisch aus der gröfsten der beobachteten Spannkräfte berechnet wird.

Dafs hier der Einflufs des letzten Gliedes der Gleichung noch unbedeutender ist, sieht man sofort.

Es kann in diesen lediglich auf das Thatsächliche fufsenden Bemerkungen nicht meine Aufgabe seyn, auszuführen, wo etwa die Annahmen des Hrn. Kirchhoff nicht strenge richtig sind. Ich will nur hinzufügen, dafs meiner Ansicht nach die Ungenauigkeit in dem Gleichsetzen der Wirkungsgröfse für den Auflösungsprozefs mit dem Ausdruck:

$$K \cdot Q$$

besteht, in welchem $Q$ die bei der Lösung gebundene oder frei werdende Wärme, $K$ das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit bedeutet. Denn bei der Auflösung einer Substanz spielt aufser der verbrauchten Wärme auch die Moleculararanziehung des Lösungsmittels zur zu lösenden Substanz eine grofse Rolle, wie die keineswegs unbedeutende Contraction der Lösung beweist. Es wird sich wohl an einer andern Stelle Gelegenheit bieten, den Nachweis für diese meine Ansicht zu liefern.

Marburg d. 26. October 1858.

## IX. *Ueber einen elektrischen Influenzversuch;* *von P. Riefs.*

Seit einigen Jahren hat Prof. Volpicelli in Rom eine Reihe von Briefen über die elektrische Influenz und verwandte Gegenstände geschrieben, die in den *Comptes rendus* der Pariser Academie Aufnahme gefunden haben. Es werden in diesen Publicationen theils neue Versuche beigebracht, theils bekannte Versuche, die längst eine genügende Erklärung erfahren haben, einer längst als unrichtig erkannten Deutung unterworfen. Unter den neuen Versuchen sind nur die auffällig, durch welche gezeigt werden soll, dafs durch Reibung einer Metallstange mit einem Metallringe, an dem mit Schellack bekleideten Ende der Stange die eine oder andere Elektricitätsart erregt wird, je nach der Richtung der Reibung, und dafs eine Glaskugel und ein Diamant getrübt wird durch die in ihnen erregte Influenzelektricität. Obgleich schon längere Zeit nach diesen seltsamen Angaben verflossen ist, hat keine Bestätigung dieselben gestützt, und es war von vornherein wahrscheinlich, dafs sie auf mangelnder Vorsicht beim Experimente beruhen. Die Deutung alter Versuche geschieht ohne die nöthige Berücksichtigung, wahrscheinlich selbst ohne hinlängliche Kenntnifs der maafsgebenden Abhandlungen, welche diese Versuche betreffen. Wenn z. B. Hr. Volpicelli es *une conséquence évidemment absurde* nennt, dafs auf einem influencirten Leiter beide Elektricitäten mit Tension vorhanden sind (*Compt. rend.* 44. 917), so kann ihm nicht bekannt seyn, dafs die Thatsache experimentell ganz aufser Zweifel gesetzt und theoretisch von Poisson in seiner berühmtesten Abhandlung aus mechanischen Principien hergeleitet worden ist. Unter diesen Umständen war ein schädlicher Einflufs der gemachten Angaben und Behauptungen auf die Wissenschaft nicht zu befürchten, und ich durfte mich dem unerfreulichen Geschäfte des Widerlegens ent-

ziehen, zumal da Belli diefs Geschäft bereits übernommen hatte. Es war zu hoffen, dafs durch die Versuche Belli's und eigenes Studium Hr. Volpicelli zu gesunderen, dem Stande der Wissenschaft angemessenen Ansichten über die Influenz gelangen würde. Diefs ist leider bis jetzt nicht geschehen, und noch in den *Comptes rendus* des October finden wir in zwei Briefen des Hrn. Volpicelli an Regnault Behauptungen, die Allem widersprechen, was wir von der Influenz Sicheres wissen. Einige Schuld an dieser Beharrlichkeit im Irrthume müssen wir de la Rive beimessen, der die Ansichten des Hrn. V. nicht streng zurückgewiesen, ja sogar einen Versuch, der diese Ansichten stützen soll, der Aufmerksamkeit der Physiker empfohlen hat (*Traité d'électr.* 3. 686). Ich folge dieser Aufforderung und will, so kurz als möglich, die Bedeutung jenes Versuches angeben, nachdem ich an einiges Historische erinnert habe.

Ein elektrisirter Körper erregt in einem nahestehenden isolirten Leiter Elektricität, die der erregenden ungleichnamig ist (Influenzelektricität erster Art), und Elektricität, die jener gleichnamig ist (Influenzelektricität zweiter Art). Die Erscheinung der Influenz ist nicht an der Wirkung der gleichnamigen Elektricität entdeckt worden, die niemals bestritten worden ist, sondern an der Wirkung der ungleichnamigen, die in neuerer Zeit in Zweifel gezogen wurde. Canton fand, dafs zwei Elektrometerpendel, unter die er eine positiv elektrisirte Glasstange hielt, mit negativer Elektricität divergirten. Die sich nach ihm zuerst mit der Influenz beschäftigten, Aepinus, Wilcke, Coulomb, Volta, hatten daher nicht die leisesten Zweifel an der Wirksamkeit der ungleichnamigen Elektricität, die erst auftauchten, nachdem Lichtenberg den unglücklichen Einfall gehabt hatte, diese Elektricität mit der latenten Wärme zu vergleichen. Auch trug dazu der Umstand bei, dafs der erste Influenzversuch durch einen andern verdrängt wurde, der zu Maafsbestimmungen geeigneter war. Es wurde durch Aepinus, und besser durch Coulomb, der der Influenz

ausgesetzte Leiter mit einer kleinen isolirten Metallscheibe berührt und diese, entfernt von dem erregenden Körper, an einem Elektroskope geprüft. Man fand so, dafs durch Influenz auf einen isolirten Metallcylinder ein kleiner, dem erregenden Körper naher Theil des Cylinders mit ungleichnamiger, ein grofser, entfernter Theil mit gleichnamiger Elektricität versehen wurde, und dafs zwischen beiden Theilen eine nicht elektrische Zone lag. Die Erregung war um so stärker, je länger der Cylinder, am stärksten, wenn er unendlich lang, also nicht isolirt war, wobei natürlich nur die eine, ungleichnamige Elektricität der Prüfung unterlag. Diefs wurde ein Hauptversuch der ganzen Lehre von der Influenz. De Luc sprach der ungleichnamigen Elektricität die Beweglichkeit ab, gestand ihr aber die Fähigkeit zu, auf sich selbst und fremde Elektricität abstofsend und anziehend zu wirken. Pfaff leugnete auch diese Fähigkeit und stellte die ungleichnamige Elektricität als gänzlich wirkungslos dar, nahm jedoch diese Meinung zurück, nachdem Ohm und ich selbst das Unhaltbare derselben aufgezeigt hatten. Später hat Knochenhauer an der Wirksamkeit der ungleichnamigen Elektricität Zweifel gehegt, die nach Faraday's früheren Versuchen unbegründet erschienen und durch Fechner vollständig beseitigt wurden. Ohne von diesen Controversen Kenntnifs zu haben, ging Melloni gänzlich in die frühere Vorstellungsweise von Pfaff zurück. Auch er erklärte den Hauptversuch für vollkommen richtig, aber auch er wollte daraus schliefsen, dafs die ungleichnamige Elektricität nur Wirksamkeit besitze, nachdem der erregende Körper entfernt, nicht während er anwesend war. Von dieser Meinung suchte ihn Faraday in einem Briefe abzubringen, und wir dürfen annehmen, dafs nur der unmittelbar danach erfolgte Tod den ausgezeichneten Physiker verhindert hat, seinen irrigen Schlufs zu widerrufen.

Der von de la Rive hervorgehobene Versuch des Prof. Volpicelli besteht darin, dafs ein influencirter isolirter Metallcylinder an verschiedenen Punkten seiner Ober-

fläche mit einer sehr kleinen Prüfungsscheibe berührt wird, die an einem dünnen Glasstabe befestigt ist. Es soll an allen geprüften Punkten des Cylinders, selbst an dem Punkte, der dem erregenden Körper am nächsten lag, die mit diesem gleichnamige Elektricität gefunden worden seyn, und es wird darin eine Bestätigung gesehen der von Melloni gehegten Meinung, dafs die ungleichnamige Elektricität keine Tension besitzt. Man sieht, dafs diefs genau der oben erwähnte Hauptversuch ist, nur mit dem Unterschiede, dafs hier zum ersten Male nur die gleichnamige Elektricität aufgefunden wurde, während alle Beobachter, ohne Ausnahme, auch die ungleichnamige Elektricität gefunden hatten. Unter der Annahme, dafs Hr. Volpicelli mit der nöthigen Umsicht experimentirt habe, ist seine Beobachtung völlig unerklärlich; doch mufs diese Beobachtung nicht sicher gewesen seyn, da Hr. V. nach seinem neuesten (sechsten) Briefe an Regnault das Prüfungsmittel bei dem Versuche geändert hat. Statt der einfachen, an einem Glasstiele befestigten, Prüfungsscheibe gebraucht er jetzt eine Messingscheibe von 1 Millim. Höhe und Breite, die mit Schellack auf eine 5 Millim. breite Messingscheibe gekittet ist, welche letztere an einem Messingstiele mit der Hand gehalten wird. Dafs mit einer so zusammengesetzten Prüfungsscheibe auf dem influencirten Cylinder nur gleichnamige Elektricität gefunden wurde, ist nicht auffallend. An dem, dem erregenden Körper nächsten Ende des Cylinders ist die ungleichnamige Elektricität am stärksten, aber selbst da konnte die zusammengesetzte Prüfungsscheibe diese Elektricität nicht anzeigen. Bei Anlegung der Prüfungsscheibe an diefs Ende mufste die 5 Millim. breite Scheibe ungleichnamige Influenzelektricität erhalten, und zwar stärkere als der Cylinder selbst, weil sie nicht isolirt, dieser aber isolirt war. Diese ungleichnamige Elektricität mufste in der 1 Millim. breiten Scheibe eine mit ihr ungleichnamige Elektricität erregen, die folglich mit der Elektricität des ursprünglich elektrisirten Körpers gleichnamig war. Der Versuch ist nicht rein, da zugleich die 1 Millim. breite Scheibe durch den

ursprünglich elektrisirten Körper in entgegengesetzter Weise erregt, und daher die Differenz zweier entgegengesetzten Wirkungen beobachtet wird. Wenn der Versuch den angegebenen Erfolg hat, zeigt er, was wir längst wissen und leichter zeigen können, dafs die ungleichnamige Influenzelektricität vollkommen wirksam ist und wieder influencirend wirkt. Hr. Volpicelli hat diesen Versuch als Beweis gebraucht dafür, dafs die ungleichnamige Elektricität während der Influenz keine Tension besitzt; er hat also, dessen unbewufst, das Entgegengesetzte bewiesen von Dem, was er beweisen wollte.

## X. *Die diesjährigen Ueberschwemmungen in Schlesien und am Harz und ihre Ursachen; von H. W. Dove.*

Nach einer ungewöhnlich lange anhaltenden Dürre sind am Ende des Juli und zu Anfang des August dieses Jahres die Gegenden des Harzes, Erzgebirges, und Riesengebirges von so heftigen Regengüssen betroffen worden, dafs die Spuren der durch das Austreten der Gebirgsgewässer entstandenen Verwüstungen sich lange nicht verwischen werden. Wer auf dem Wege von Warmbrunn in Schlesien nach der Josephinenhütte gesehen hat, wie an vielen Stellen die nach Böhmen führende Chaussee auf grofse Strecken hin spurlos verschwunden, wie an ihrer Stelle mächtige, wild über einander gethürmte Felsblöcke zeigen, dafs der sonst so unscheinbare Zacken des ganzen Thales sich als seines Bettes bemächtigt hat, wird natürlich fragen, welche Wassermenge als Regen herabfiel, um so zerstörende Wirkungen hervorzubringen.

Der Regenmesser der Josephinenhütte ergiebt für die *Woche vom* 29. Juli bis 4. August auf einen Pariser Qua-

dratfufs folgende Werthe in Kubikzollen: 195,4, 145,6, 14,4, 301,2, 405,0, 184,1, 193,4, also genau 10 Zoll Regenhöhe, und zwar von Morgens 6 Uhr am 1. bis Morgens 6 Uhr am 2. August 650 Kubikzoll, also 5 Zoll 4 Linien Höhe, während diese in Warmbrunn in derselben Zeit 3 Zoll 4 Linien betrug. Am Harz traten diese mächtigen Niederschläge etwas früher ein. Auf dem Brocken war die Regenhöhe am 30. Juli 15 Linien, am 31. bis Abends 8 Uhr 4 Zoll 8 Linien. Um diese Zeit wurde in Ilsenburg eine massive Brücke fortgerissen, auf welcher 6 Personen sich befanden, die in den Fluthen umkamen. In Clausthal war die Regenhöhe am 30. 10 Linien, am 31. 3 Zoll 5 Linien. Aus dem Erzgebirge fehlen mir Messungen, da Sachsen die einzige Lücke bildet in dem das ganze nördliche Deutschland umfassenden Beobachtungsnetze unseres meteorologischen Instituts.

Um die Verbreitung der Erscheinung beurtheilen zu können, stelle ich im Folgenden die im Juli und August gemessenen Regenhöhen zusammen, denen ich zur Vergleichung für die Orte, wo längere Beobachtungsreihen vorhanden sind, die mittleren Werthe dieser Monate hinzufüge.

Regenhöhe in Pariser Linien.

| | Juli | August | Juli | August |
|---|---|---|---|---|
| | 1858 | | mittlere Werthe | |
| Frankfurt a. M. . . . | 23,40 | 29,10 | 23,21 | 22,94 |
| Trier . . . . . . . | 30,32 | 34,53 | 34,40 | 34,41 |
| Neunkirchen . . . . | 35,09 | 22,07 | 30,05 | 28,08 |
| Boppard . . . . . | 18,73 | 30,74 | 29,46 | 33,29 |
| Cöln . . . . . . . | 48,14 | 62,09 | 26,21 | 29,47 |
| Crefeld . . . . . . | 33,00 | 35,00 | 26,84 | 33,21 |
| Cleve . . . . . . . | 58,54 | 52,62 | 33,49 | 25,85 |
| Norderney . . . . . | 51,77 | 33,87 | | |
| Emden . . . . . . | 41,80 | 27,35 | 35,93 | 24,17 |
| Lingen . . . . . . | 46,19 | 46,43 | 50,25 | 31,13 |
| Löningen . . . . . | 34,01 | 35,97 | | |
| Oldenburg . . . . . | 40,96 | 20,03 | | |
| Jever . . . . . . . | 54,90 | 24,45 | | |
| Elsfleth . . . . . . | 49,70 | 29,80 | | |
| Münster . . . . . . | 21,71 | 22,48 | 30,25 | 29,60 |

| | Juli | August | Juli | August |
|---|---|---|---|---|
| | 1858 | | mittlere Werthe | |
| Gütersloh | 64,23 | 22,48 | 37,20 | 32,44 |
| Paderborn | 71,67 | 21,04 | 32,51 | 36,27 |
| Hannover | 71,50 | 29,08 | 43,31 | 23,93 |
| Lüneburg | 50,54 | 16,42 | 35,17 | 29,36 |
| Otterndorf | 57,33 | 19,91 | 35,81 | 34,17 |
| Göttingen | 60,56 | 14,47 | | |
| Clausthal | 125,96 | 53,00 | 71,63 | 67,97 |
| Brocken | 149,49 | 67,74 | 76,20 | 69,21 |
| Heiligenstadt | 75,79 | 38,17 | 33,03 | 33,46 |
| Mühlhausen | 40,47 | 38,92 | 20,21 | 21,30 |
| Erfurt | 89,44 | 38,47 | 28,89 | 22,14 |
| Halle | 73,96 | 50,08 | 27,97 | 21,33 |
| Torgau | 71,96 | 50,67 | 29,26 | 24,52 |
| Berlin | 104,59 | 39,88 | 26,95 | 25,54 |
| Potsdam | 85,61 | 52,66 | 24,15 | 22,04 |
| Salzwedel | 57,93 | 47,40 | 28,58 | 26.60 |
| Altona | 39,37 | 21,61 | | |
| Neumünster | 41,28 | 30,96 | | |
| Kiel | 25,96 | 14.51 | | |
| Sylt | 22,76 | 18,12 | | |
| Eutin | 35,81 | 21,55 | | |
| Neustadt a. d. Ostsee | 30,36 | 27,40 | | |
| Lübeck | 33,50 | 31,80 | | |
| Schönberg | 48,55 | 41,29 | 39,22 | 29,57 |
| Poel | 40,25 | 22,58 | 27,82 | 24,35 |
| Schwerin | 41,63 | 24,57 | 29,47 | 26,31 |
| Rostock | 29,03 | 25,20 | | |
| Goldberg | 48,62 | 27,76 | | |
| Sülz | 41,54 | 20,06 | | |
| Wustrow | 26,92 | 22,13 | 21,78 | 18,51 |
| Putbus | 42,88 | 15,12 | 27,67 | 39,61 |
| Stettin | 42,64 | 22,30 | 22,21 | 32,86 |
| Hinrichshagen | 51,00 | 11,75 | 27,36 | 31,55 |
| Frankf. a. d. O. | 65,42 | 34,86 | 30,44 | 27,89 |
| Görlitz | 90,38 | 73,63 | 31,73 | 38,58 |
| Zechen | 53,49 | 49,62 | 29,80 | 36,15 |
| Breslau | 60,08 | 101,35 | 24,50 | 26,85 |
| Ratibor | 27,30 | 40,92 | 32,79 | 41,94 |
| Posen | 64,02 | 45,36 | 31,02 | 27,13 |
| Conitz | 24,27 | 17,31 | 16,22 | 31,92 |
| Cöslin | 41,42 | 33,27 | 24,76 | 31,99 |
| Colberg | 33,28 | 39,73 | | |
| Schöneberg | 55,88 | 13,63 | 39,42 | 37,97 |
| Königsberg | 14,62 | 22,55 | 25,38 | 34,23 |
| Arys | 50,87 | 22,22 | 35,88 | 30,52 |
| Tilsit | 12,50 | 67,00 | 27,78 | 30,93 |

Man sieht, dafs, während von Trier bis Frankfurt am Main die gewöhnliche Wassermenge gefallen, diese am untern Rhein und in Westphalen entschieden gröfser wird, und eine ungewöhnliche Höhe am nordwestlichen Abhange der norddeutschen Gebirge erhält. Der überall gleichzeitig beobachtete Nordwestwind deutet, sowie das frühere Eintreten der Erscheinung in den westlichen Gegenden, darauf hin, dafs die Ursache nach Nordwesten hin zu suchen sey.

Ich habe in früheren Abhandlungen nachzuweisen gesucht, dafs die in Deutschland Ende Juni beginnende Regenzeit, welche zu dem bekannten Satze Veranlassung gegeben: »vor Johanni bete um Regen, nach Johanni kommt er ungebeten«, ihren Grund darin hat, dafs im Sommer sich die Temperatur im Innern des Continents unverhältnifsmäfsig steigert, während dagegen die des atlantischen Oceans auffallend zurückbleibt, die Luft über dem Meere daher in die erwärmte aufgelockerte des Continents eindringt und durch die Vermischung beider mächtige Niederschläge entstehen. Es ist nun von selbst einleuchtend, dafs wenn in einem bestimmten Jahre durch anomale Temperaturvertheilung sich dieser Gegensatz in dem angegebenen Sinne noch steigert, die nothwendige Folge auch eine Steigerung der durch diese Temperatur-Differenz hervorgerufenen Niederschläge seyn wird. Dafs diefs nun in diesem Jahre in ungewöhnlichen Grade der Fall war, zeigen schon die Beobachtungen unseres verhältnifsmäfsig doch nur beschränkten Beobachtungsgebietes.

Ich habe für 30 Stationen aus zehnjährigen gleichzeitigen Beobachtungen die mittleren Werthe der sechs fünftägigen Zeiträume vom 5. Juli bis 3. August berechnet und damit die im Jahre 1858 für denselben Zeitschnitt erhaltenen Werthe verglichen. Zahlen ohne Zeichen bedeuten in der folgenden Tafel den beobachteten Ueberschufs über die normale mittlere Wärme; Zahlen mit negativen Zeichen hingegen, dafs die Temperatur in diesem Jahre unter den mittleren Werth des zehnjährigen Zeitraums herabsank.

| | 5. bis 9. Juli | 10 bis 14. Juli | 15. bis 19. Juli | 20. bis 24. Juli | 25. bis 29. Juli | 30. Juli bis 3. August |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Memel . . | 1,73 | 3,74 | 5,51 | 5,28 | — 0,55 | 2,61 |
| Tilsit . . . | 0,56 | 3,28 | 5,52 | 4,99 | — 1,27 | 2,27 |
| Arys . . . | 1,27 | 1,96 | 3,65 | 3,86 | — 0,37 | 1,05 |
| Königsberg . | 1,25 | 1,25 | 4,52 | 3 99 | — 1,28 | 1,82 |
| Hela . . . | 1,02 | 0,99 | 3,53 | 4,68 | — 0,49 | 0,45 |
| Danzig . . | 1,09 | 1,44 | 3,87 | 4,81 | — 0,67 | — 0,14 |
| Schöneberg . | 1,87 | 1,56 | 5,07 | 4,06 | — 2,17 | 0,55 |
| Conitz . . . | 2,18 | 1,12 | 4,60 | 3,65 | — 1,71 | — 0,08 |
| Bromberg . | 1,83 | 0,74 | 3,95 | 2,59 | — 1,30 | 0,78 |
| Posen . . . | 2,11 | — 0,40 | 3,47 | 3,31 | — 2,07 | — 1,43 |
| Ratibor . . | 1,96 | — 0,41 | 2,24 | 1,72 | 0,17 | — 1,79 |
| Breslau . . | 0,50 | — 0,82 | 2,17 | 2,26 | — 0,89 | — 2,32 |
| Zechen . . | 0,50 | — 1,13 | 2,05 | 2,06 | — 1,45 | — 2,07 |
| Görlitz . . | 0,77 | — 1,82 | 2,32 | 1,58 | — 1,35 | — 2,70 |
| Frankf. a. d. O. | 0,31 | — 2,06 | 2,57 | 1,93 | — 2,24 | — 1,88 |
| Cöslin . . | 1,15 | 0,48 | 3,85 | 2,79 | — 2,36 | — 0,14 |
| Stettin . . | 1,00 | — 0,83 | 3,58 | 3,15 | — 1,94 | — 1,38 |
| Hinrichshagen | 1,15 | — 0,34 | 3,21 | 2,18 | — 1,77 | — 0,99 |
| Salzwedel . | 0 | 0,04 | 3,56 | 1,32 | — 1,68 | — 1,14 |
| Berlin . . . | 0,61 | — 1,63 | 3,16 | 2,19 | — 1,95 | — 1,85 |
| Torgau . . | 0,21 | — 2,07 | 2,96 | 1,13 | — 1,63 | — 3,00 |
| Erfurt . . | — 0,69 | — 1,20 | 2,20 | — 0,02 | — 1,93 | — 3,24 |
| Heiligenstadt . | — 0,85 | — 1,24 | 2,82 | 0,32 | — 1,22 | — 2,26 |
| Gütersloh . | — 0,77 | — 0,39 | 3,04 | 0,49 | — 1,36 | — 2,21 |
| Paderborn . | — 0,71 | — 0,49 | 2,90 | 0,59 | — 1,41 | — 2,30 |
| Cleve . . . | — 0,36 | — 0,06 | 3,70 | 0,46 | — 0,41 | — 2,17 |
| Cöln . . . | — 1,49 | — 1,20 | 2,78 | — 0,86 | — 1,82 | — 2,17 |
| Boppard . . | — 1,73 | — 0,42 | 2,73 | 0,16 | — 1,05 | — 2,73 |
| Neunkirchen . | — 2,41 | — 1,46 | 2,36 | — 0,32 | — 1,67 | — 2,97 |
| Trier . . . | — 2,26 | — 0,96 | 2,28 | — 0,33 | — 1,19 | — 2,94 |

Schon zu Anfang des Zeitraums vom 5. bis 9. Juli zeigt sich in Preufsen, Pommern und Schlesien bis nach Sachsen hin eine Temperaturerhöhung, am Rhein eine Abkühlung, die sich in dem darauf folgenden Abschnitt vom 10. bis 14. Juli etwas weiter östlich ausbreitet; aber nun tritt eine neue starke Temperatur-Erhöhung hervor, die in Ostpreufsen viel stärker ist als weiter westlich, denn in Memel ist sie 5½, in Trier nur 2¼. Vom 10. bis 24. wird das Extrem noch gröfser, Cöln zeigt schon eine Temperaturerniedrigung von fast einem Grad, während der Ueberschufs in Memel noch 5 Grad beträgt. Die schon in gewöhnlichen Verhältnissen das Einströmen der Luft vom atlantischen Ocean bedingende Temperatur-Differenz steigert sich also hier noch von der

russischen bis zur holländischen Gränze hin um volle 6 Grade. Wird man sich nun wundern, dafs die kalte feuchte Luft des Oceans hereinbricht und in der Wärmeabnahme, die sie erzeugt, den Wasserdampf niederschlägt, der in einer vorher so ungewöhnlich gesteigerten Verdunstung sich in dem Luftkreise verbreitet hatte? Wie deutlich tritt diese Abkühlung in den letzten beiden Spalten hervor; aber da es ein Nordwest war, der sie hervorrief, in der Mitte des Gebietes am stärksten, nur unbedeutend an der östlichen Gränze.

Die Weichselüberschwemmung im Jahre 1855 hatte ihren Grund in einer relativen anomalen Wärmeerhöhung im oberen Laufe des Stromes, wie ich in dem Aufsatze über das Klima des preufsischen Staates gezeigt habe. Der furchtbare Sturm vom 1. Januar 1855, welcher die Insel Wangeroge fast zerstörte, entstand durch eine barometrische Differenz von 23 Linien zwischen Upsala und Lissabon, die auf dem Gebiete des preufsischen Staates zwischen Tilsit und Trier allein 13½ Linien betrug. Man sieht also, dafs durch gleichzeitige Beobachtungen auffallende Naturerscheinungen sich auf ihre Gründe zurückführen lassen, desto leichter allerdings, je ausgedehnter das Gebiet ist, auf welchem beobachtet wird. Ob die Ueberschwemmungen in Nord-Deutschland nur das erste Ergebnifs jenes Einstürzens eines feuchten kalten Nordwestwindes in eine unverhältnifsmäfsig erwärmte continentale Luftmasse, und die aus Ungarn und der Türkei berichteten Ueberschwemmungen eine Fortsetzung jenes Eindringens gewesen, indem die primäre Ursache einer noch stärkeren Auflockerung dann weiter nach Südost hin gelegen, wird sich erst später beurtheilen lassen, wenn Beobachtungen aus jenen Gegenden vorliegen. Diese können aber nur entscheidende Ergebnisse liefern, wenn das jetzt Beobachtete verglichen wird mit dem mittleren Werthe, welcher demselben Zeitraume in einer längeren Jahresreihe entspricht. Das blofse Ueberschicken direct beobachteter Werthe vermittelst des Telegraphen fruchtet wenig, denn Niemand kann erndten, ohne dafs er gesäet. Die Saat aber ist die Bestimmung der mittleren Werthe, die erst darüber entscheiden lassen, ob das Beobachtete eine besondere Beachtung verdient oder in den Kreis des Gewöhnlichen fällt.

## XI. *Leichte Bereitungsart von vollkommen reinem Platinmohr; von C. Brunner sen.*

Man erhitzt in einer flachen Schaale trockenes oxalsaures Eisenoxyd (durch Niederschlagen von Eisenvitriol mit Oxalsäure bereitet und gehörig ausgewaschen) bis zum anfangenden Verglimmen, setzt alsdann unter Umrühren die Erhitzung fort, bis sich das Salz vollständig in Oxyd verwandelt hat. Das so dargestellte höchst feine Pulver wird in einer Glasröhre bei einer kaum zum anfangenden Glühen gesteigerten Temperatur durch einen Strom trocknen Wasserstoffgases reducirt. Nach gänzlichem Erkalten im Gasstrom schüttet man das zuweilen pyrophorische Präparat in eine Schaale mit Wasser und zerdrückt es darin mit einem Pistill durch gelindes Reiben. Man trägt nun von diesem mit Wasser angerührten metallischen Eisen so lange kleine Portionen in eine verdünnte, mit einem geringen Ueberschufs von Salzsäure vermischte Lösung von Platinchlorid, bis diese nach kräftigem Schütteln und einigem Hinstellen gänzlich entfärbt erscheint. Der erhaltene Niederschlag wird nun nach Abgiefsen der Flüssigkeit zu wiederholten Malen mit concentrirter Salpetersäure gekocht, bis der letzte Auszug keine bemerkenswerthe Menge Eisen enthält, zuletzt die anhängende Salpetersäure durch eine schwache Kalilösung entfernt.

Das so dargestellte Präparat erscheint als ein amorphes schwarzes Pulver; durch Reiben in einer Achatschaale nimmt es eisenhaltigen Glanz an. Beim Erhitzen in einem Platinlöffel kommt es bei etwa 200 Grad plötzlich ins Glühen und verwandelt sich unter Verdoppelung seines Volumens in die gewöhnliche Form, dem Platinschwamm ähnlich. Mit einem Tropfen Alkohol befeuchtet, geräth es ebenfalls nach 1 bis 2 Sekunden ins Glühen unter Verwandlung in die gewöhnliche Form. (Aus d. Berner Mitthl. vom Hrn. Verf. übersandt).

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstrafse 18.

1858. ANNALEN №. 12.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CV.

# I. *Ueber das Entstehen und Verschwinden des Magnetismus in Elektromagneten; von W. Beetz.*

(Mitgetheilt in der Sectionssitzung der Schweizerischen naturforschenden Gesellschaft am 3. August 1858.)

## Geschichtliches.

1. Dafs weder das Entstehen noch das Verschwinden des Magnetismus in einem Eisenkerne augenblicklich mit dem Schliefsen und Oeffnen des erregenden Stromes stattfindet, ist zwar allgemein beobachtet worden, über die Umstände aber, welche auf diese Erscheinung einfliefsen und über die Gründe, denen dieselbe zuzuschreiben ist, sind nur sehr vereinzelte Angaben vorhanden. Besonders haben die grofsen Elektromagnete, welche in neuerer Zeit vielfach in Anwendung gekommen sind, die besprochenen Verzögerungen in höchst auffallender Weise gezeigt. Hr. Faraday[1]) fand die Zeit, in welcher der Elektromagnet seinen vollen Magnetismus annahm, verschieden, je nach der Zeit, während welcher er aufser Gebrauch war. Bei einer ersten Anwendung nach einer Ruhe von 2 bis 3 Tagen betrug diese Zeit 80 bis 90 Sekunden und mehr; nach einer Oeffnung und unmittelbar darauf folgenden Schliefsung des Stromes nur 20 bis 30 Sekunden; bei einer folgenden Oeffnung und sogleich folgenden Schliefsung noch kürzere Zeit, und wenn der Strom eine Zeit lang immer abwechselnd geöffnet und geschlossen wurde, so schien der Magnet im-

1) Exp. Res. 2650.*

mer sogleich seine volle Kraft anzunehmen. Diese Zeit, sagt er an einer anderen Stelle,[1]) ist wahrscheinlich länger bei nicht gekühltem als bei sehr gut und vollkommen gekühltem Eisen. Auch werden die letzten Antheile von Magnetismus, welche ein gegebener Strom in einem gewissen Eisenkern entwickeln kann, anscheinend langsamer angenommen als die ersten, und diese Antheile (oder der Zustand des Eisens, welchem sie zuzuschreiben sind) scheinen auch langsamer verloren zu werden, als die anderen Antheile der Kraft. Hr. Faraday sieht demnach den Grund der Erscheinung, dafs Zeit zum Entstehen und Verschwinden des Magnetismus nöthig ist, in einer Eigenthümlichkeit des Eisens selbst, etwa in einer Trägheit der Theilchen, mit welcher sie der Annahme einer neuen Anordnung widerstreben.

2. Andererseits hat schon früher Hr. Magnus[2]) gezeigt, dafs auf die Dauer des Entstehens und Verschwindens des Magnetismus die Beschaffenheit des Leitungsdrahtes, mit welchem der Eisenkern umwunden ist, einen wesentlichen Einflufs hat. Der Anker haftete an Magneten mit kurzen Leitungsdrähten fast momentan, weil die wenigen Windungen nur einen schwachen, dem Entstehen des Magnetismus entgegenwirkenden Inductionsstrom zu Stande kommen liefsen, während bei oft umgewundenen Leitungsdrähten die Zunahme des Magnetismus nur eine allmähliche war. Ebenso fiel der Anker eines mit langen Drähten umwundenen Elektromagnets regelmäfsig ab, wenn die Richtung des Stromes umgekehrt wurde; war aber der Leitungsdraht kurz, so blieb er wohl haften, aber mit geringerer Kraft, als bei blofser Unterbrechuug des Stromes. Wenn nämlich der entgegengesetzte Strom eintritt, so ist im Leiter noch immer der Strom in früherer Richtung vorhanden, entstanden durch die Induction beim langsamen Verschwinden des Magnetismus im weichen Eisen. Dieser Inductionsstrom ist ein stärkerer, wenn das Eisen von vielen, als

1) Exp. Res. 2332.*
2) Diese Ann. XXXVIII, 433.*

wenn es von wenigen Windungen umgeben ist. Hebt der Inductionsstrom den entgegengesetzten primären, welcher zu seinem Entstehen Zeit bedarf, auf, so fällt der Anker ab. Diese Aufhebung kann also bei den langen Drähten leichter vollständig eintreten, als bei kurzen, aber auch dann nicht im Momente der Stromunterbrechung, sondern erst dann, wenn beide Ströme einander gleich sind. Bei einem grofsen Magnet fand Hr. Magnus diese Verzögerung des Abfallens nach der Stromumkehrung = 4 Sekunden. Bei dieser Erklärungsweise ist wesentlich die Verzögerung des Entstehens des Magnetismus von der des Verschwindens zu unterscheiden. Für das Entstehen bleibt sie ohne Weiteres richtig, man mag dem Eisenkern selbst eine Rolle dabei zutheilen oder nicht, denn die Schliefsung ruft einen Extracurrent hervor, welcher den primären Strom nur allmählich anwachsen läfst und zwar um so allmählicher, je länger die Drähte sind, je gröfser die Anzahl der Windungen ist. Bei der Unterbrechung des Stromes dagegen kommt dieser Extrastrom garnicht zu Stande, weil ja keine Leitung für ihn vorhanden ist; man mufs also auf den Eisenkern Rücksicht nehmen, und so hat es Hr. Magnus auch gethan. Der Magnetismus verschwindet langsam, aber nun nicht mehr wegen jenes Extracurrents, sondern aus einem im Eisenkern selbst zu suchenden Grunde, welcher einstweilen dahingestellt bleibt; erst dieses Verschwinden des Magnetismus bringt den neuen Inductionsstrom in der wieder geschlossenen Leitung hervor, welcher dem entstehenden primären Strome entgegenwirkt.

3. Während bei diesen Versuchen die Gestalt der magnetisirenden Spirale verändert werden mufste, fand Hr. Hipp [1]) auch dann einen Unterschied in der Zeit der Ankeranziehung, wenn bei gleichbleibender Spirale und gleichbleibender Stromintensität die Quelle der Elektricität geändert wurde. Diese Zeit betrug bei demselben Elektromagnet 36 Tausendstel Sekunden, wenn der Elektromotor eine zwölfpaarige Säule war, dagegen 58 Tausendstel Se-

1) Mitth. d Berner naturf. Ges. 1855. S. 190.*

kunden, wenn ein einfaches Element. Dieser Unterschied zeigte sich jedoch nur, wenn die Spannfeder, welche den Anker vom Magnet entfernt hielt, so stark gespannt war, dafs sie dem Magnetismus fast das Gleichgewicht hielt. Ich habe gezeigt,[1]) dafs auch dieser Zeitunterschied in dem verschiedenen Anwachsen des magnetisirenden Stromes seinen Grund hat, welcher durch die Gröfse des bei der Stromschliefsung entstehenden Extracurrents bedingt wird. Bezeichnet $J$ die Intensität des magnetisirenden Stromes, $R$ den Gesammtwiderstand der Leitung, $P$ das Potential der magnetisirenden Spirale auf sich selbst, so ist die Stärke des inducirten Stromes proportional

$$\frac{P}{R} J.$$

Bei den im vorigen Paragraphen besprochenen Versuchen ist $P$ veränderlich, $R$ dürfte constant seyn (was indefs dort nicht gerade herbeigeführt war), bei der hier vorliegenden ist $R$ veränderlich, aber $P$ constant; nur wenn $\frac{P}{R}$ unverändert bleibt, ist weder die Gestalt der magnetisirenden Spirale, noch der Widerstand der Leitung von Einflufs auf die Entstehungszeit des Magnetismus. Auch bei dieser Betrachtung ist es vollkommen gleichgültig gelassen, ob das Eisen selbst einen Theil der Schuld der Verzögerung trage, da die Erscheinungen ganz denselben Gang gehen, wenn der Inductionsstrom nicht nur durch die Veränderung des Potentials der Spirale auf sich selbst, sondern zugleich durch die des Potentials des Magnets auf die Spirale erregt wird.

4. Anders verhält es sich mit der Beobachtung, welche Hr. Helmholtz[2]) gemacht hat, dafs, wenn in eine magnetisirende Spirale ein Bündel von ganz dünnen Eisendrähten gesteckt und darüber eine secundäre Spirale geschoben wird, sich ebensowenig nach irgend einer mefsbaren Zeit, vom Augenblick der Unterbrechuug des mag-

1) Diese Ann. CII, 557*
2) Diese Ann. LXXXIII, 535.*

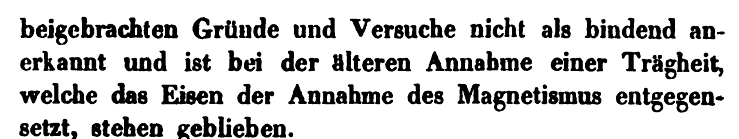
netisirenden Stromes an gerechnet, ein Inductionsstrom in der secundären Spirale vorfindet, als wenn gar kein Eisen in die Rolle gelegt worden wäre. Aus diesen dünnen Drähten verschwindet also der Magnetismus so gut wie augenblicklich, während sich in festen Eisenkernen bei der Stromunterbrechung inducirte Ströme bilden, welche eine gewisse Zeit dauern und das Eisen in demselben Sinne magnetisirt erhalten, als es der ursprüngliche Strom that. Inwiefern auch andere Einflüsse, z. B. die Mischung des Eisens, gleichzeitig mitwirken, bleibt hierbei wiederum dahingestellt. Die Bemerkung, dafs sich in einer secundären Spirale noch ein Inductionsstrom zeige, wenn dieselbe eine merkliche Zeit nach der Oeffnung oder Schliefsung des primären geschlossen wird, haben übrigens schon früher die HH. Marianini,[1]) du Bois Reymond[2]) und Matteucci[3]) gemacht. Bei den Versuchen von Marianini waren keine Eisenkerne in den Spiralen, so dafs dieselben, auch abgesehen von sonstigen Fehlerquellen, nicht hierher gehören; du Bois-Reymond fand auch bei Anwendung einer Drahteinlage eine inducirende Nachwirkung nach der Oeffnung des inducirenden Stromes; wie Helmholtz vermuthet, wegen mangelhafter Isolation der Rollen, vielleicht nur deshalb, weil die Drähte nicht dünn genug waren; er unterscheidet aber den der Schliefsung folgenden Inductionsstrom als sehr schwach von dem der Oeffnung folgenden, den er stark nennt. Bei den hier besprochenen Unterschieden in der Zeit, welche der Magnetismus zu seinem Verschwinden bedarf, ist das Zustandekommen oder nicht Zustandekommen von inducirten Strömen in der ganzen Masse des Eisenkernes, oder in seiner cylindrischen Oberfläche das Entscheidende.

5. Der schon von Sturgeon[4]) erwähnte Umstand, dafs die Stromintensität einer magnetoelektrischen Maschine

1) *Ann. d. chim. et d. phys. XI, pag.* 395.*
2) Unters. über thier. El. I, 423;*
3) *Arch. d. sc. phys. et nat. V,* 55.*
4) *Sturgeon, Ann. of Electr. II, pag.* 1.*

nicht im Verhältnifs der Drehungsgeschwindigkeit wächst, ist bald durch eine Eigenthümlichkeit des Eisens, bald durch eine Inductionswirkung erklärt worden. Hr. W. Weber [1]) benutzt seine mit dem Rotationsinductor angestellten Versuche, um einen Schlufs auf die Beweglichkeit des Magnetismus im weichen Eisen zu ziehen. Der Magnetismus im weichen Eisen braucht längere Zeit, um bei Umkehrung der Pole die neue Gleichgewichtslage anzunehmen, als die Elektricität im Kupferdraht, um beim Stromwechsel die entgegengesetzte Richtung. Die Herstellung des magnetischen Gleichgewichtes nach einer gröfseren Störung erfordert mehr Zeit, als nach einer geringeren. Hierbei handelt es sich also um die Geschwindigkeit der Scheidung der Magnetismen oder, um die Redeweise, welcher Hr. Weber [2]) später selbst den Vorzug gegeben hat, anzunehmen, um die Geschwindigkeit, mit welcher die drehbaren Molecularmagnete und folglich auch die drehbaren Molecularströme ihre neue Richtung annehmen. Dagegen hat Hr. Lenz [3]) ganz von diesem im Eisenkerne selbst zu suchenden Grunde abgesehen. Nach ihm entsteht der Mangel an Proportionalität zwischen Stromstärke und Drehungsgeschwindigkeit dadurch, dafs die in den Spiralen erzeugten wechselnden Ströme im Eisenkern wechselnden secundären Magnetismus erzeugen, der wieder einen secundären Strom in der Spirale hervorbringt, dessen Maxima aber nicht mit den Maximis des zuerst inducirten Stromes zusammenfallen, so dafs für eine jede Drehungsgeschwindigkeit eine andere Commutatorstellung nöthig wird, um das Maximum der Stromstärke zu erreichen. Dieser Anschauungsweise hat sich Hr. Koosen [4]) angeschlossen, Hr. Lenz [5]) hat sie weiter ausgeführt, dagegen hat Hr. Sinsteden [6]) die für dieselbe

1) Result. d. magn. Versuche, 1838. S. 118.*
2) Electrodynam. Maafsbestimmungen. Abhandl. der Königl. Sächs. Ges. d. Wissensch. 1852. S. 564 – 570.*
3) Diese Ann. LXXVI, 494.*
4) Ebend LXXXVII, 386.*
5) Ebend. XCII, 128.*
6) Ebend. LXXXIV, 181.*





beigebrachten Gründe und Versuche nicht als bindend anerkannt und ist bei der älteren Annahme einer Trägheit, welche das Eisen der Annahme des Magnetismus entgegensetzt, stehen geblieben.

6. Ueber die Vorgänge, welche in allen vorher besprochenen Fällen stattfinden, wird ein bedeutendes Licht durch die Vergleichung der galvanometrischen und der physiologischen Wirkung inducirter Ströme, während die Spirale verschiedene Eiseneinlagen enthält, verbreitet. Hierher gehören die Beobachtungen über die Wirkung der Eisendrahtbündel, welche von Bochhoffner[1]) und Sturgeon[2]) gemacht und von Magnus[3]) erklärt wurden, besonders aber die ausgedehnten Untersuchungen, welche Hr. Dove[4]) über die Induction durch elektromagnetisirtes Eisen bekannt gemacht hat. Wenn auch durch diese Versuche gar keine Zeitbestimmungen für das Entstehen und Verschwinden des Magnetismus aus verschiedenen Eisenkernen gegeben werden, so erwecken sie doch eine klare Vorstellung von dem Gange der Curven, welchen die durch diese Veränderungen hervorgebrachten Inductionsströme befolgen. Ich werde im Verlauf der nachstehenden Untersuchungen öfter Gelegenheit haben, darauf hinzuweisen, wie genau sich die aus meinen messenden Bestimmungen gezogenen Schlüsse an diejenigen anschliefsen, welche Hr. Dove seinen nur vergleichenden Versuchen entnommen hat.

### Gang der Versuche.

7. In meiner obenerwähnten Arbeit über die elektromagnetische Wirkung Volta'scher Ströme verschiedener Quellen habe ich eine Methode beschrieben, durch welche ich die Veränderung, welche der magnetische Zustand eines Eisenkernes während einer kleinen mefsbaren Zeit seines Entstehens erlitt, beobachtete, indem ich den während die-

1) *Sturgeon, Ann. of Electr. I, pag.* 496.*
2) Ebend. pag. 479.*
3) Diese Ann. XLVIII, 95.*
4) Abhandl. d. Berl. Akad. Phys.-math. Kl. 1841. S 85.*

ser Zeit erzeugten Inductionsstrom mafs. Von dieser Methode habe ich zwar im Allgemeinen auch jetzt Gebrauch gemacht, bin aber aus mehreren Gründen genöthigt gewesen, von derselben abzuweichen. Es sollte nämlich nicht nur der Gang untersucht werden, welchen der Magnetismus bei seinem Entstehen, sondern auch bei seinem Verschwinden befolgt, und dazu waren die bisher gebrauchten Vorrichtungen nicht eingerichtet. Ferner konnte ich den Eisenkern, dessen magnetischer Zustand geprüft werden sollte, nicht mehr benutzen, um ihn selbst durch Anziehung eines kleinen Eisenankers den einmal geschlossenen Strom auch fernerhin geschlossen halten zu lassen, weil der Magnetismus dieses Kernes in vielen Fällen zu schwach war, um eine hinreichend schnelle Bewegung des Ankers zu veranlassen. Hierzu kommt noch, dafs den früheren Versuchen, welche ich gleich als vorläufige bezeichnet habe, noch nicht derjenige Grad von Genauigkeit gegeben war, der durch Einführung noch einiger Vorsichtsmafsregeln zu erlangen ist. Der Apparat hat sich dadurch so verändert, dafs ich ihn im Zusammenhange, die früher schon gebrauchten Theile inbegriffen, beschreiben mufs.

8. Die magnetisirende Spirale *SS* (Fig. 1 Taf. IV) liegt in der Regel zwischen zweien horizontalen Holzleisten in der Ostwestrichtung, so dafs ihre Axe auf das Ende einer in einem Glaskasten aufgehängten Magnetnadel *M* hinweist, und ihre Entfernung von diesem Nadelende an den Leisten abgelesen werden kann. Die Drähte dieser Spirale führen zur Hauptbatterie *p* und schliefsen einen Widerstandsmesser $W_2$, eine Tangentenbussole mit wenigen Windungen *T* und einen Commutator *C* ein, der die Leitung mit einem Relais [1]) *r* in Verbindung setzt. Ist der Elektromagnet dieses Relais unmagnetisch, so liegt das Leiterstück *q*, wel-

1) Ich beschreibe das Relais hier nur seinen wesentlichen Theilen nach. Ich fand eine meinem Zweck durchaus entsprechende Vorrichtung in den magnetischen Relais, welche nach Herrn Hipp's Angabe in der eidgenössischen Telegraphenwerkstätte zum Telegraphiren mit Inductionsströmen angefertigt werden.

ches den Anker trägt, nach links hin, aber nicht durch Federkraft so fest gegen sein Widerlager gedrückt, dafs es, wenn man es gegen das rechte Widerlager hinüberführt, zurückfiele. Vielmehr ist das Leiterstück $q$ mit seinem Anker so in ein labiles Gleichgewicht gebracht, dafs es, wenn es nach irgend einer Seite hin gestofsen worden ist, auf dieser liegen bleibt. Die Contactstellen sind aus Platin gefertigt. In der Zeichnung ist die Leitung der Hauptbatterie (welche durch einen voll ausgezeichneten Strich angedeutet ist) geschlossen. Sie könnte auf zwei verschiedene Weisen unterbrochen werden, entweder dadurch, dafs man den Commutator $C$ umsetzt, oder dadurch, dafs man den Relaiseisenkern magnetisch macht und dadurch $q$ gegen das rechte Widerlager legt. Geschieht beides zugleich, so ist die Leitung wiederum geschlossen.

9. Wenn es sich darum handelt den Einflufs kennen zu lernen, welchen die Beschaffenheit des in die Spirale $SS$ geschobenen Eisenkernes auf das Entstehen und Verschwinden des Magnetismus ausübt, und wenn man dabei davon ausgehen will, dafs zwei verschiedene Eisenkerne ein gleiches magnetisches Moment haben, so mufs die Stromstärke der magnetisirenden Batterie mittelst des Widerstandsmessers $w_2$ geändert werden. Hierdurch wird aber auch der Widerstand geändert, welche der in der Spirale entstehende Extracurrent zu überwinden hat, so dafs der in §. 3. erwähnten Bedingung, dafs das Verhältnifs des Potentials der Spirale auf sich selbst zum Widerstand constant bleiben mufs, nicht mehr genügt wird. Um diefs Verhältnifs immer constant zu halten, so lange zwei Kerne mit einander verglichen werden, wurde folgende Vorrichtung angebracht, deren Sinn am besten aus Fig. 2 Taf. IV erhellt. Die Leitung (aus welcher die für diese Betrachtung nicht nöthigen Theile fortgelassen sind) geht wieder von der Batterie $p$ durch den Widerstandsmesser $w_2$ zur Spirale $SS$ und zurück. Eine Zweigleitung enthält aber einen zweiten Widerstandsmesser $w_1$. Für den primären Strom ist die Strecke von $A$ bis $B$ durch $p$ und $w_2$ die unverzweigte Leitung, die

Zweige sind $A w_1 B$ und $ASSB$. Wird der Widerstand in $w_2$ vergröſsert, so nimmt die Stromstärke in $SS$ ab, wird der Widerstand in $w_1$ verkleinert, so nimmt die Stromstärke auch ab. Für den Extracurrent ist die unverzweigte Leitung $ASSB$, die Zweige sind $A w_1 B$ und $A w_2 B$. Wenn man daher die beiden Widerstände $w_1$ und $w_2$ in entgegengesetztem Sinne so verändert, daſs der Gesammtwiderstand dieser beiden Zweige unverändert bleibt (also daſs, wenn der Widerstand der Batterie $w_p$ heiſst, und der der Zuleitungsdrähte, in den der eingeschlossene Widerstandsmesser eingerechnet wird,

$$\frac{(w_p + w_2)\, w_1}{w_p + w_2 + w_1}$$

unverändert bleibt), so kann die primäre Stromstärke vergröſsert oder verkleinert werden, ohne daſs der Extracurrent einen anderen Widerstand zu überwinden hätte. Sollten also zwei Eisenkerne mit einander verglichen werden, so wurde zuerst der eine in die Spirale gelegt und die durch ihn erzeugte Ablenkung des Magnets $M$ beobachtet. Dann wurde der Kern durch den anderen ersetzt und $w_1$ und $w_2$ wurden so lange verändert bis die Ablenkung von $M$ wieder dieselbe war, ohne daſs der gesammte Leitungswiderstand verändert wäre. Wenn verschiedene Spiralen ohne Eisenkerne, oder solche Kerne, welche sich nicht auf den §. 8. erwähnten Leisten anbringen lieſsen, verglichen wurden, so fand die Beobachtung der magnetischen Ablenkung nicht statt; die Widerstände wurden dann so lange geändert, bis der gesammte Inductionsstrom, der in ein und derselben Nebenspirale beim Unterbrechen des Hauptstromes erregt wurde, dieselbe Gröſse hatte, dieser Hauptstrom mochte durch die eine oder durch die andere Leitung gehen.

10. Um zu prüfen, ob der im vorigen Paragraphen gestellten Bedingung genügt ist, schalte ich die Hauptbatterie, insofern sie elektromotorisch wirkt, aus der Leitung aus, lasse sie aber, insofern sie als Widerstand wirkt, darin, d. h. ich setze sie immer aus einer geraden Anzahl von

Elementen zusammen, welche hintereinander in gleichem Sinne verbunden sind, so lange sie elektromotorisch wirken soll, von denen dagegen die eine Hälfte der anderen in entgegengesetztem Sinne gegenüber gestellt wird, wenn sie bloſs als Widerstand gebraucht werden. Die elektromotorischen Kräfte beider Hälften heben sich dann wohl nicht vollständig auf, ich habe mich aber überzeugt, daſs der Rest vollkommen vernachlässigt werden darf. Als neuer Elektromotor wird dann eine einfache Grove'sche Kette in den Theil der Leitung eingeführt, welcher für den Extracurrent unverzweigt ist, etwa bei *k*; dann muſs die Tangentenbussole *T* bei den verschiedenen Stellungen, welche man den Widerstandsmessern giebt, immer die gleiche Stromstärke angeben. Die Ausführung dieses Planes ist wieder in Fig. 1 Taf. IV ersichtlich, wo die Wippe *N* mit Leichtigkeit die eine Verbindung in die andere verwandelt. Jeder der zehn Quecksilbernäpfe ist mit dem gegenüber liegenden leitend verbunden. Klappt die Wippe nach der der Batterie zugekehrten Seite herüber, so wirkt *p* elektromotorisch, *k* ist dagegen garnicht in der Leitung. Der Zweigdraht, welcher nach $w_1$ führt, ist durch eine Schlangenlinie angedeutet. Mit Hülfe der Schemas Fig. 2 Taf. IV wird das Spiel der Wippe soweit klar seyn, daſs man sieht, wie bei deren Umschlagen nach der von der Batterie abgekehrten Seite *k* in die Leitung eintritt und die beiden Hälften von *p* in entgegengesetztem Sinne mit einander verbunden werden.

11. Das Schlieſsen und Oeffnen des Hauptstromes geschieht immer auf dieselbe Weise, nämlich dadurch, daſs die Lokalbatterie *l* geschlossen, dadurch der Eisenkern des Relais magnetisch gemacht und der Anker *q* nach rechts herüber gezogen wird. Das Zurücklegen von *q* nach der linken Seite geschah durch eine besondere Hebelvorrichtung, um die Art des Contactes so viel als möglich unverändert zu erhalten. Ob das Anziehen von *q* Schlieſsung oder Oeffnung bedingt, hängt von der Stellung des Commutators ab. Das Schlieſsen der Lokalbatterie wird durch zwei Contacte bewirkt: zuerst muſs die Wippe *Q* nach

der in der Zeichnung nach oben gerichteten Seite umgelegt seyn, dann mufs die Feder *b* die Metalleinlage des Elfenbeincylinders berühren, welche durch die metallene Platte und den Knopf *D* mit der Rotationsaxe und der Feder *a* in leitender Verbindung steht. Wenn der Cylinder rotirt, so wird die Relaisleitung (in der Zeichnung aus kleinen Strichen zusammengesetzt) dann geschlossen, wenn die Feder *b* zum ersten Male über den Metalleinsatz schleift, nachdem die Wippe auf die vorher angegebene Weise umgeschlagen ist.

**12.** Während die Wippe *Q* nach der anderen Seite hin liegt, schliefst sie eine (durch Punkte und Striche angedeutete) Leitung, welche zur Hauptbatterie führt, und einen Widerstandsmesser *w* ein, der so gestellt wird, dafs sein Widerstand annähernd gleich ist demjenigen, den die Batterie zu erleiden hat, wenn die Spirale *SS* und die Widerstände $w_1$ und $w_2$ eingeschaltet sind. Da nämlich der Gegenstrom der Schliefsung, wie die HH. Edlund[1]) und Rijke[2]) gefunden haben, unter sonst gleichen Umständen deshalb stärker ausfällt als der Schliefsungsstrom, weil selbst eine sogenannte constante Batterie, nachdem sie längere Zeit hindurch geöffnet war, eine gröfsere elektromotorische Kraft hat, als nach eingetretener Polarisation; so mufs jedesmal, wenn die Wirkung eines Schliefsungsstromes untersucht werden soll, der Hauptstrom vorher durch diese Nebenleitung geschlossen gehalten werden. Natürlich wird der Widerstandsmesser *w* geöffnet, wenn ein Oeffnungsstrom untersucht oder die in §§. 9 und 10 angegebene Widerstandsprüfung vorgenommen werden soll.

**13.** Auf die Magnetisirungsspirale ist eine andere, die Inductionsspirale *R* geschoben, in der Zeichnung als ein aus wenigen Windungen gebildeter Ring angedeutet. Sie ist gegen die Hauptspirale sorgfältig durch Guttapercha isolirt; ebenso sind die von dieser Inductionsspirale ausgehenden Leitungsdrähte in Guttaperchaöhren gesteckt. In der

1) Diese Ann. LXXVII, 161.*
2) Ebend. CII, 490.*

Zeichnung sind sie durch punktirte Linien dargestellt. Der durch irgend welche inducirende Umstände in der Spirale *R* erregte Strom wirkt nur so lange auf die Spiegelbussole *B*, als die Feder *d* über den Metalleinsatz des Elfenbeincylinders schleift und dadurch die Verbindung mit *c* herstellt. Die Ablenkung des Bussolspiegels wird mit Scala und Fernrohr *F* abgelesen.

14. Die Einrichtung des rotirenden Cylinders ist im Ganzen dieselbe, wie ich sie in meiner oben angezogenen Arbeit beschrieben habe. Die eine Hälfte desselben, vom Zahnrade *z* bis zur Gränzfläche *i*, sitzt auf der Axe des Rotationsapparates fest; die andere Hälfte von da bis zum Knopf *D* ist gegen jene drehbar, die Drehung wird durch eine Theilung gemessen und das drehbare Stück des Cylinders gegen das feste durch die Schraube *D* festgestellt. Der Metalleinsatz über welchen *b* schleift ist wieder 10° breit, der andere aber, über welchen *d* schleift, nur 5°. Das Rad *z* hat 60 Zähne. Der Apparat wird so gedreht, dafs die Zähne, indem sie gegen die leichte Feder *e* anschlagen, denselben Ton geben, mit welchem eine auf den Tisch festgeschraubte Stimmgabel *t* tönt. Dieser Ton ist $\bar{a} = 428$ Erschütterungen in der Sekunde. Der Cylinder bewegt sich demnach um 1 Grad während 0,00039 Sek.; um 5 Grad während 0,00195 Sek., also nahe während 2 Tausendstel Sekunden.

15. Die Spiegelbussole benutzte ich nie zur unmittelbaren Tangenten-Ablesung, welche einem Ablenkungswinkel über 3° entsprachen. Da aber sehr verschiedene Stromintensitäten zu beobachten waren, so mufsten für gröfsere die Multiplicatoren von der den Stahlspiegel enthaltenden Kapsel weiter entfernt werden. Durch vorläufige Versuche waren die Factoren bestimmt, mit denen die abgelesenen Zahlen multiplicirt werden mufsten, um sie mit denen vergleichen zu können, welche bei der normalen Multiplicatorstellung abgelesen wurden. Zuweilen liefs ich auch, ohne die Multiplicatoren zu entfernen, die erste Spiegelschwankung vorübergehen und berechnete dieselbe aus der zweiten

Schwankung, wozu das logarithmische Decrement vorher bestimmt war. In den nachfolgenden Versuchsreihen sind gleich diese übertragenen Werthe angegeben, so dafs dieselben also immer unter einander vergleichbar sind.

16. Als magnetisirende Spiralen wurden angewandt:

Spirale I: 384 Windungen in 3 Lagen, Länge 14,5 Centim., innerer Durchmesser 2,5 Centim., Drahtdicke 1 Millim.;

Spirale II: 22 Windungen in 1 Lage, Länge 4 Centim., innerer Durchmesser 2,5 Centim., Drahtdicke 1,5 Millim.;

Spirale III: 2832 Windungen in 24 Lagen, Länge 18 Centim., innerer Durchmesser 5 Centim., Drahtdicke 2 Millim.

Als Inductionsspiralen wurden benutzt:

Spirale *A*: 870 Windungen in 5 Lagen, Länge 14,5 Centim., innerer Durchmesser 3 Centim., Drahtdicke 0,7 Millim.;

Spirale *B*: 12 Windungen in 3 Lagen, Länge 3,5 Millim., innerer Durchmesser 3 Centim., Drahtdicke 0,7 Millim.;

Spirale *C*: 12 Windungen in 3 Lagen, Länge 8 Millim., innerer Durchmesser 5 Centim., Drahtdicke 1,5 Millim.;

Spirale *D*: der magnetisirenden Spirale III ganz gleich.

Aufserdem wurde noch ein Ruhmkorff'scher Inductionsapparat angewandt, über dessen Spiralen mir die Angaben fehlen.

17. Als Einlagen in die Magnetisirungsspiralen wurden benutzt:

1) massiver Eisencylinder von 14,5 Centim. Länge und 2,4 Centim. Durchmesser;
2) Bündel von 1000 Eisendrähten;
3) Flintenlauf;
4) aufgeschlitzter Flintenlauf;
5) Papierrohr mit Eisenfeile gefüllt;
6) Papierrohr mit 190 kreisrunden Eisenblechscheiben gefüllt.

Alle diese unter 2 bis 6 aufgeführten Einlagen sind an Länge und Durchmesser dem Cylinder 1 gleich.

7) Massiver Eisenstab von 14,5 Centim. Länge und 1,2 Centim. Durchmesser;

8) Eisenstab von 14,5 Centim. Länge und 2 Millim. Durchmesser;

9) 2 Eisenstäbe von 29 Centim. Länge und 2,4 Centim. Durchmesser;

10) Drahtbündel von 7 Centim. Länge und 2,4 Centim. Durchmesser.

Alle Eisenstäbe und Drähte waren sorgfältig ausgeglüht und gekühlt; die in 2, 5, 6 und 10 enthaltenen Drähte, Spähne und Platten waren durch das Glühen mit einer Oxydschicht bedeckt, welche nicht von ihnen entfernt wurde; ein anderes Isolationsmittel wurde aufserdem noch auf dieselben dadurch aufgetragen, dafs sie in einer ätherischen Harzlösung bis zum vollkommenen Verdampfen des Aethers umherbewegt wurden.

Aufser den angeführten Kernen wurden für die gröfseren Spiralen in einigen Fällen noch andere gebraucht, welche gehörigen Orts erwähnt werden.

18. In Bezug auf die Bewegung des Relais mufs noch Folgendes bemerkt werden: Wenn dasselbe die Unterbrechung eines Stromes bewirken soll (wenn also die Anordnung die in Fig. 1 Taf. IV gegebene ist), so tritt die Stromunterbrechung etwas später ein, als die Feder *b* den Metalleinsatz des Elfenbeincylinders berührt hat, nämlich um so viel später, als der Magnetismus im Magnet *r* Zeit braucht, um die Bewegung des Ankers *q* anfangen zu lassen. Diese Zeit braucht man indefs nicht zu wissen, wenn sie nur immer die gleiche ist; der Versuch beginnt vielmehr mit dem Augenblick, in welchem diese Ankerbewegung wirklich eintritt. Dieser Augenblick wurde ermittelt, indem die Spirale *SS* ohne Eisenkern gelassen und dann das bewegliche Cylinderstück bei *D* so lange verschoben wurde, bis zuerst ein Inductionsstrom an der Bussole *B* zu beobachten war. Die Stellung, welche dann die beiden Cylinderstücke hatten, wurde als die Anfangsstellung betrachtet und ist in den nachfolgenden Beobachtungen immer als 0 bezeichnet. Diese Bestimmung wurde oft wiederholt und zwar immer sehr

nahe mit dem gleichen Erfolg: die nöthige Verschiebung (in welche der constante Fehler in der Stellung der beiden Federn *d* und *b* mit hineinfällt) schwankte nicht leicht um 1 Grad, Dank der ungemein leichten und sicheren Beweglichkeit des Relais. Anders aber war es mit der Stromschliefsung. Diese verspätet sich gegen das Auftreten der Feder *b* auf die Metalleinlage nicht nur um jene Zeit, die der Anker *bis* zu seiner Bewegung braucht, sondern auch noch um die, welche er zu seiner Bewegung bis zur Herstellung des *Contactes* auf der anderen Seite nöthig hat. Der Abstand zwischen den beiden Platinspitzen, zwischen denen das Metallstück *q* spielte, war zwar so klein, dafs man kaum das dünnste Papierblatt einschieben konnte, dennoch aber war die zu dieser Bewegung nöthige Zeit nicht so constant, so dafs die Gränzen, innerhalb deren die unter scheinbar ganz gleichen Umständen wiederholten Messungen übereinstimmten, viel weiter waren, als bei der Beobachtung der Oeffnungsströme. Die in den Tabellen angegebenen Zahlen mufsten deshalb die Mittel aus mehr Beobachtungen seyn bei den Stromschliefsungen, als bei den Stromunterbrechungen. Gewöhnlich sind sie es bei jenen aus sechs, bei diesen aus zwei einzelnen Messungen. Bei den Stromschliefsungen traten sogar zuweilen bei einer ganz bestimmten Verschiebung der Cylinderstücke, also nach einer ganz bestimmten Zeit, nach erfolgter Stromschliefsung Inductionsströme im Sinne des Oeffnungsstromes auf. Diefs erklärte sich indefs durch ein Klirren der Relaiscontacte; hierdurch wurde in der That nach einer bestimmten Zeit noch eine Stromöffnung schnell nach der Schliefsung hervorgebracht, und da der hierdurch erzeugte Oeffnungsstrom den noch vorhandenen Schliefsungsstrom überwand, so wurde er allein an der Bussole merklich. Der Fehler konnte dann durch Regulirung der den Anker haltenden Feder entfernt werden. Auch für die Schliefsungsströme ist die als Anfangsstellung der Cylinderstücke ermittelte Stellung mit 0 bezeichnet. Die Zeit, welche der Anker zu seiner Bewegung brauchte, betrug 7 bis 8 Tausendstel Sekunden.

19. Ich führe im Nachstehenden die an der Spiegelbussole beobachteten Ablenkungen an, an denen nur die in §. 15 erwähnten Uebertragungen schon gemacht sind. Diese Ablenkungen sind also so erhalten: Die Inductionsspirale *R* ist auf eine jedesmal genau angegebene Art auf die Magnetisirungsspirale *SS* oder den durch diese magnetisirten Eisenkern gesteckt. Den beiden Metalleinsätzen des Elfenbeincylinders ist eine gewisse Stellung zu einander ertheilt. Der Cylinder wird gedreht, bis das Zahnrad den Ton $\bar{a}$ angiebt, dann wird die Wippe *Q* umgeschlagen und die Bussole *B* abgelesen. Ganz derselbe Versuch wird wiederholt, nachdem der Eisenkern fortgenommen, alles Uebrige aber an der gleichen Stelle geblieben ist, um die Wirkung der Spiralen allein aufeinander zu erhalten. Die Differenz beider Ablesungen ist das Maafs des Inductionsstromes, welcher durch die Veränderung hervorgebracht ist, die der Magnetismus während 0,00195 Sekunden erlitten hat, und zwar je nach der Verschiebung der Einsätze während der ersten, zweiten oder irgend welcher folgenden 0,00195 Sekunden nach Schliefsung oder Oeffnung des Stromes. Ich werde die so erhaltenen Ströme immer als Differentialströme bezeichnen (ein Ausdruck, der der Kürze wegen erlaubt seyn mag, wenn auch die Zeit, während welcher dieselben zu Stande kommen, immer noch eine recht merkliche ist), im Gegensatz zu den Integralströmen, welche erhalten werden, wenn der Hauptstrom geöffnet oder geschlossen wird, während der Elfenbeincylinder nicht rotirt, sondern die Federn *b* und *d* auf den Metalleinlagen ruhen. Diese Integralströme sollen eigentlich der Summe aller Differentialströme jedesmal gleich seyn. Es wird sich später zeigen, in welchen Fällen diefs wahr ist, in welchen nicht. In den Zeichnungen sind nicht die den gefundenen Zahlen entsprechenden Curven angegeben, sondern diejenigen, welche das Anwachsen oder Verschwinden des Magnetismus selbst darstellen. Die Abscissen stellen die Zeit von 2 zu 2 Taustendstel Sekunden dar; die Ordinaten sind so ge-

wählt, dafs die Differenzen je zwei aufeinander folgender Ordinaten den für die Differentialströme gefundenen Zahlen nach der Reihe proportional sind.

### Beobachtungen.

20. *Spiralen ohne Kern.* Da bei jeder Versuchsreihe von den beobachteten Differentialströmen, welche durch Oeffnung oder Schliefsung des die Eisenkerne magnetisirenden Stromes entstanden, diejenigen Ströme abgezogen werden mufsten, welche durch die magnetisirende Spirale allein inducirt wurden, so liegen eine grofse Anzahl hierher gehöriger Beobachtungen vor. Nur einige derselben sollen angeführt werden:

*Versuch* 1. Magnetisirungsspirale I, Inductiosspirale *A*. Integralstrom der Oeffnung = 3,5. Differentialströme der Oeffnung:

| | | |
|---|---|---|
| Verschiebung | 0° | 3,4 |
| | 1 | 3,4 |
| | 3 | 3,4 |
| | 5 | 3,4 |
| | 6 | 3,3 |
| | 7 | 2,2 |
| | 8 | 0 |

*Versuch* 2. Magnetisirungsspirale III, vertical gestellt, Inductionsspirale *B*, auf dieselbe gelegt. Integralstrom der Oeffnung = 9,05. Differentialströme der Oeffnung:

| | | |
|---|---|---|
| Verschiebung | 0° | 8,8 |
| | 5 | 8,8 |
| | 6 | 8,6 |
| | 7 | 6,2 |
| | 8 | 0 |

Diese Beobachtungen bestätigen durchaus die Angaben von Helmholtz [1]), dafs der Oeffnungsinductionsstrom eine unmefsbar kurze Dauer, besonders einen verschwindend kleinen aufsteigenden Ast hat. Sobald nämlich die Feder *d*

1) Diese Ann. LXXXIII, 534 u. 537.

die Metalleinlage berührt, tritt der Differentialstrom fast mit derselben Gröfse auf, welche der Integralstrom hat; ob er während eines oder während 5° der Rotation wirkt, immer ist seine Intensität gleich, er hat also gleich wie ein momentaner Strom zu wirken angefangen. Dafs auch bei 6° noch fast die gleiche Wirkung vorhanden ist, liegt wohl daran, dafs die Feder durch ihre, wenn auch sehr geringe, Breite etwas zu lange anliegt. Bei 7° ist zwar ein schwächerer Strom vorhanden, es ist indefs wahrscheinlich, dafs die Metalltheile, welche trotz aller Sorgfalt nahe am Metalleinsatze leicht auf das Elfenbein abgerieben werden, den Strom etwas länger erscheinen lassen, als er wirklich vorhanden ist, so dafs wohl schon bei dieser Verschiebung der Strom ganz verschwunden seyn sollte. Bei 8° ist keine Spur von Wirkung wahrzunehmen, d. h. wenn die Schliefsung des Inductionsstromes bei einer Verschiebung von 3° (oder des Federfehlers wegen wenig über 2°) nach der Stromunterbrechung, also nach weniger als 1 Tausendstel Sekunde geschieht. Ich habe hier ausnahmsweise die Messungen, welche bei Verschiebungen von 0 bis 5° gemacht sind, mit angeführt, weil sie eben am klarsten für die erwähnte Thatsache sprechen. Später beginne ich immer mit 5°, weil erst von da an die Schliefsung des Inductionsstromes zum ersten Male die normale Zeit über gedauert hat.

*Versuch* 3, wie Versuch 1. Integralstrom der Schliefsung = 3,5. Differentialströme der Schliefsung:

| Versch. | Strom. | Versch. | Strom. |
|---|---|---|---|
| 5° | 0,03 | 35° | 0,30 |
| 10 | 0,20 | 40 | 0,10 |
| 15 | 0,40 | 45 | 0,05 |
| 20 | 1,00 | 50 | 0,02 |
| 25 | 0,80 | 55 | 0,01 |
| 30 | 0,50 | | |

Summa = 3,41.

*Versuch* 4, wie Versuch 2. Integralstrom der Schliefsung = 9,05. Differentialströme der Schliefsung:

| Versch. | Strom. | Versch. | Strom. | Versch. | Strom. |
|---|---|---|---|---|---|
| 5° | 0,02 | 55° | 0,65 | 105° | 0,13 |
| 10 | 0,04 | 60 | 0,60 | 110 | 0,10 |
| 15 | 0,10 | 65 | 0,55 | 115 | 0,08 |
| 20 | 0,15 | 70 | 0,45 | 120 | 0,05 |
| 25 | 0,30 | 75 | 0,35 | 125 | 0,03 |
| 30 | 0,55 | 80 | 0,30 | 130 | 0,02 |
| 35 | 0,85 | 85 | 0,25 | 135 | 0,02 |
| 40 | 0,80 | 90 | 0,22 | 140 | 0,02 |
| 45 | 0,75 | 95 | 0,20 | | |
| 50 | 0,70 | 100 | 0,15 | | |

Summa = 8,43.

In diesen beiden Reihen zeigt sich ein ziemlich schnell aufsteigender Ast, der indefs immer noch eine Dauer von 10 bis 12 Tausendstel Sekunden hat; vom Maximum an aber fällt die Curve allmählich ab, besonders bei der Spirale mit vielen Windungen. In beiden Reihen ist die Summe der Differentialströme nahezu gleich dem Integralstrom, ganz erreichen kann sie denselben nicht, weil die Beobachtungen wegen zu geringer Gröfse der Ströme abgebrochen wurden. Bei der grofsen Spirale III in Versuch 4 ist die Dauer schon sehr beträchtlich, dennoch ist der Integralstrom der Schliefsung gleich dem der Oeffnung beobachtet (Versuch 2); ein Beweifs, dafs die Dauer des Schliefsungsstromes immer noch zu vernachlässigen ist gegen die Schwingungszeit des Magnetspiegels, dafs also die Wirkung des Schliefsungsstromes so gut wie die des Oeffnungsstromes noch als ein Stofs angesehen werden kann.

21. *Spirale mit Kern, welcher von derselben ganz umschlossen ist.*

*Versuch* 5. Magnetisirungsspirale I, Inductionsspirale *A* (wie in Versuch 1). Der Integralstrom der Oeffnung soll eigentlich für alle verschiedenen Einlagen bei derselben

Versuchsreihe gleich grofs seyn; da aber die im §. 9 beschriebene Methode verlangt, dafs die durch die verschiedenen Eisenkerne *allein* erzeugten Ablenkungen des Magnets *M* gleich seyen (d. h. nach Abrechnung der durch die magnetisirenden Spiralen allein erzeugten Ablenkungen), und da diefs lediglich durch Probiren zu erreichen ist, so ist die Uebereinstimmung nicht vollkommen, namentlich wo die Stärke der magnetisirenden Ströme in so weiten Gränzen variiren mufste, wie hier. Beispielsweise war die Stromstärke, welche das Rohr mit Eisenfeilspähnen magnetisirte, etwa fünf Mal so stark als die, welche dem massiven Eisenkern den gleichen Magnetismus verlieh. Die Integralströme sind deshalb jedesmal angegeben. Bei der zweiten Tabelle sind die Integralströme der Schliefsung nicht mit aufgeführt, weil sie denen der Oeffnung innerhalb der Beobachtungsgränzen gleich sind.

Oeffnungsströme.

| Kern | Integralstrom | | | Verschiebung | Differentialstrom | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Kern u. Spirale | Spirale | Kern | | Kern u. Spirale | Spirale | Kern |
| 2 | 12,5 | 1,2 | 11,3 | 5 | 12,1 | 1,0 | 11,1 |
| | | | | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 15,6 | 4,4 | 11,2 | 5 | 15,1 | 4,2 | 10,9 |
| | | | | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 12,4 | 1,1 | 11,3 | 5 | 11,2 | 1,0 | 10,2 |
| | | | | 10 | 1,0 | 0 | 1,0 |
| | | | | 15 | 0,01 | 0 | 0,01 |
| 6 | 16,4 | 5,3 | 11,1 | 5 | 13,6 | 5,1 | 8,5 |
| | | | | 10 | 2,0 | 0 | 2,0 |
| | | | | 15 | 0,01 | 0 | 0,01 |
| 3 | 12,4 | 1,1 | 11,3 | 5 | 9,0 | 1,0 | 8,0 |
| | | | | 10 | 2,5 | 0 | 2,5 |
| | | | | 15 | 0,3 | 0 | 0,3 |
| | | | | 20 | 0,1 | 0 | 0,1 |
| | | | | 25 | 0,01 | 0 | 0,01 |
| 1 | 12,3 | 1,0 | 11,4 | 5 | 8,5 | 1,0 | 7,5 |
| | | | | 10 | 2,0 | 0 | 2,0 |
| | | | | 15 | 1,0 | 0 | 1,0 |
| | | | | 20 | 0,5 | 0 | 0,5 |
| | | | | 25 | 0,1 | 0 | 0,1 |
| | | | | 30 | 0,01 | 0 | 0,01 |

**Schliefsungsströme.**

| Verschiebung | Kern | Differentialstrom Kern u. Spirale | Differentialstrom Spirale | Differentialstrom Kern | Kern | Differentialstrom Kern u. Spirale | Differentialstrom Spirale | Differentialstrom Kern |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 2 | 0,2 | 0,01 | 0,19 | 5 | 0,2 | 0,05 | 0,15 |
| 10 | | 0,5 | 0,05 | 0,45 | | 0,5 | 0,2 | 0,3 |
| 15 | | 1,5 | 0,1 | 1,4 | | 2,0 | 0,5 | 1,5 |
| 20 | | 4,0 | 0,4 | 3,6 | | 5,0 | 1,2 | 3,8 |
| 25 | | 3,0 | 0,3 | 2,7 | | 3,5 | 1,0 | 2,5 |
| 30 | | 2,0 | 0,2 | 1,8 | | 2,5 | 0,7 | 1,8 |
| 35 | | 1,5 | 0,1 | 1,4 | | 1,5 | 0,4 | 1,1 |
| 40 | | 0,5 | 0,05 | 0,45 | | 0,5 | 0,1 | 0,4 |
| 45 | | 0,2 | 0,01 | 0,19 | | 0,2 | 0,05 | 0,15 |
| 50 | | 0,1 | 0 | 0,1 | | 0,05 | 0,01 | 0,04 |
| 55 | | 0,02 | 0 | 0,02 | | 0,02 | 0 | 0,02 |
| 60 | | 0,01 | 0 | 0,01 | | 0,01 | 0 | 0,01 |
| | | | | | | | | |
| 5 | | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 1 | 0,15 | 0,01 | 0,14 |
| 10 | 6 | 0,5 | 0,3 | 0,2 | | 0,4 | 0,5 | 0,35 |
| 15 | | 1,5 | 0,5 | 1,0 | | 1,2 | 0,1 | 1,0 |
| 20 | | 3,9 | 1,5 | 2,4 | | 3,5 | 0,4 | 3,1 |
| 25 | | 3,7 | 1,2 | 2,5 | | 3,3 | 0,3 | 3,0 |
| 30 | | 3,2 | 1,0 | 2,2 | | 2,7 | 0,2 | 2,5 |
| 35 | | 2,0 | 0,5 | 1,5 | | 1,7 | 0,1 | 1,6 |
| 40 | | 0,7 | 0,2 | 0,5 | | 0,5 | 0,05 | 0,35 |
| 45 | | 0,2 | 0.1 | 0,1 | | 0,2 | 0,01 | 0,19 |
| 50 | | 0,1 | 0,02 | 0,08 | | 0,1 | 0 | 0,1 |
| 55 | | 0,05 | 0 | 0,05 | | 0,08 | 0 | 0,08 |
| 60 | | 0,01 | 0 | 0,01 | | 0,05 | 0 | 0,05 |
| 65 | | | | | | 0,02 | 0 | 0,02 |
| 70 | | | | | | 0,02 | 0 | 0,02 |
| 75 | | | | | | 0,01 | 0 | 0,01 |

In der Reihe für Kern 1 sind die Differentialströme, welche der Spiralwirkung allein zuzuschreiben sind, nicht gemessen, sondern die aus der Reihe für Kern 2 benutzt, weil in beiden Fällen die Integralströme ziemlich gleich waren. Die Reihe für Kern 6 ist sehr unregelmäfsig; zuerst fiel sie sogar ganz anders aus, da ich Anfangs einen viel gröfseren Stromantheil anwenden mufste, um den Blechplatten das gleiche magnetische Moment zu geben, wie den Stäben. Nach wiederholtem Oeffnen und Schliefsen wurde der Zustand, wie er in den Tabellen benutzt ist, ziemlich constant, indefs war nie eine solche Regelmäfsigkeit in den Beobachtungen zu erlangen, wie bei den übrigen Kernen.

*Versuch* 6. Spiralen wie in Versuch 5.

| | Kern | Ströme | | | Kern | Ströme | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Kern u. Spirale | Spirale | Kern | | Kern u Spirale | Spirale | Kern |
| Integral | 1 | 46,8 | 4,3 | 42,5 | 5 | 56,5 | 15,3 | 41,2 |
| **Differentialströme der Schliefsung.** | | | | | | | | |
| Verschieb. 5 | | 0,5 | 0,05 | 0,45 | | 0,6 | 0,2 | 0,4 |
| 10 | | 2,6 | 0,2 | 2,4 | | 3, | 0,8 | 2,3 |
| 15 | | 6,4 | 0,6 | 5,8 | | 7,8 | 2,2 | 5,6 |
| 20 | | 12,1 | 1,1 | 11,0 | | 14,6 | 3,3 | 11,3 |
| 25 | | 12,5 | 1,0 | 11,5 | | 14,5 | 3,3 | 11,0 |
| 30 | | 8,2 | 0,7 | 7,5 | | 10,6 | 2,8 | 7,8 |
| 35 | | 4,2 | 0,4 | 3,8 | | 6,0 | 2,0 | 4,0 |
| 40 | | 1,0 | 0,1 | 0,9 | | 2,4 | 1,4 | 1,0 |
| 45 | | 0,5 | 0,05 | 0,45 | | 1,0 | 0,5 | 0,5 |
| 50 | | 0,2 | 0,01 | 0,19 | | 0,4 | 0,2 | 0,2 |
| 55 | | 0,1 | 0 | 0,1 | | 0,1 | 0,05 | 0,05 |
| 60 | | 0,05 | 0 | 0,05 | | | | |
| **Differentialströme der Oeffnung.** | | | | | | | | |
| 5 | | 32,8 | 4,2 | 28,6 | | 52,4 | 14,1 | 38,3 |
| 10 | | 7,4 | 0 | 7,4 | | 0 | 0 | 0 |
| 15 | | 3,3 | | 3,3 | | | | |
| 20 | | 1,8 | | 1,8 | | | | |
| 25 | | 1,0 | | 1,0 | | | | |
| 30 | | 0,5 | | 0,5 | | | | |
| 35 | | 0,2 | | 0,2 | | | | |
| 40 | | 0,1 | | 0,1 | | | | |

*Versuch* 7. Magnetisirungsspirale III, Inductionsspirale *B*, wie in Versuch 2.

| | Kern | Ströme | | | Kern | Ströme | | | Kern | Ströme | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Kern u. Spirale | Spirale | Kern | | Kern u. Spirale | Spirale | Kern | | Kern u. Spirale | Spirale | Kern |
| Integral | 1 | 51,1 | 9,05 | 42,05 | 2 | 53,2 | 9,1 | 44,1 | 2 in Hülse | 53,0 | 9,1 | 43,9 |
| **Differentialströme der Schliefsung.** | | | | | | | | | | | | |
| Verschieb. 5 | | 0,1 | 0,02 | 0,08 | | 0,1 | 0,02 | 0,08 | | 0,1 | 0,02 | 0,08 |
| 10 | | 0,5 | 0,04 | 0,46 | | 0,5 | 0,05 | 0,45 | | 0,5 | 0,05 | 0,45 |
| 15 | | 1,0 | 0,10 | 0,9 | | 1,2 | 0,10 | 1,10 | | 1,0 | 0,01 | 1,09 |
| 20 | | 1,9 | 0,15 | 1,75 | | 2,0 | 0,16 | 1,85 | | 2,0 | 0,15 | 1,85 |
| 25 | | 3,4 | 0,30 | 3,1 | | 3,6 | 0,35 | 3,25 | | 3,5 | 0,35 | 3,15 |
| 30 | | 4,4 | 0,55 | 3,85 | | 4,5 | 0,6 | 3,9 | | 4,5 | 0,6 | 3,9 |

| Verschieb. | Kern | Ströme |  |  | Kern | Ströme |  |  | Kern | Ströme |  |  |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
|  |  | Kern u. Spirale | Spirale | Kern |  | Kern u. Spirale | Spirale | Kern |  | Kern u. Spirale | Spirale | Kern |
| 35 |  | 5,0 | 0,85 | 4,15 |  | 5,3 | 1,0 | 4,3 |  | 5,2 | 1,0 | 4,2 |
| 40 |  | 4,9 | 0,8 | 4,1 |  | 5,0 | 0,9 | 4,1 |  | 1,9 | 1,9 | 4,0 |
| 45 |  | 4,5 | 0,75 | 3,75 |  | 5,4 | 0,9 | 3,5 |  | 4,5 | 0,9 | 3,6 |
| 50 |  | 4,2 | 0,70 | 3,5 |  | 4,2 | 0,7 | 3,5 |  | 4,2 | 0,7 | 3,5 |
| 55 |  | 3,9 | 0,65 | 0,25 |  | 3,8 | 0,6 | 3,2 |  | 3,9 | 0,6 | 3,3 |
| 60 |  | 3,2 | 0,6 | 2,6 |  | 3,7 | 0,6 | 3,1 |  | 3,7 | 0,6 | 3,1 |
| 65 |  | 3,0 | 0,55 | 2,45 |  | 3,4 | 0,5 | 2,9 |  | 3,3 | 0,5 | 2,8 |
| 70 |  | 2,7 | 0,45 | 2,25 |  | 2,9 | 0,4 | 2,5 |  | 2,9 | 0,4 | 1,8 |
| 75 |  | 2,1 | 0,35 | 1,75 |  | 2,0 | 0,35 | 1,65 |  | 2,2 | 0,35 | 1,85 |
| ⋮ |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 130 |  | 0,25 | 0,02 | 0,23 |  | 0,2 | 0,03 | 0,17 |  | 0,2 | 0,03 | 0,17 |
| 135 |  | 0,25 | 0,02 | 0,23 |  | 0,2 | 0,02 | 0,18 |  | 0,2 | 0,02 | 0,18 |
| 140 |  | 0,22 | 0,02 | 0,2 |  | 0,2 | 0,02 | 0,18 |  | 0,2 | 0,02 | 0,18 |
|  |  | **Differentialströme der Oeffnung.** |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 5 |  | 37,08 | 8,8 | 29,0 |  | 50,5 | 8,8 | 41,7 |  | 42,0 | 8,8 | 33,2 |
| 10 |  | 6,3 | 0 | 6,3 |  | 0 | 0 | 0 |  | 6,4 | 0 | 6,4 |
| 15 |  | 2,9 | 0 | 2,9 |  |  |  |  |  | 2,5 | 0 | 2,5 |
| 20 |  | 1,6 | 0 | 1,6 |  |  |  |  |  | 1,3 | 0 | 1,31 |
| 25 |  | 0,8 | 0 | 0,8 |  |  |  |  |  | 0,4 | 0 | 0,4 |
| 30 |  | 0,3 | 0 | 0,3 |  |  |  |  |  | 0,1 | 0 | 0,1 |
| 35 |  | 0,1 | 0 | 0,1 |  |  |  |  |  |  |  |  |

In der letzten Versuchsreihe, bei welcher der Kern bezeichnet ist »Kern 2 in Hülse«, war das Drahtbündel von einem 2 Millim. dicken Kupferrohre umgeben.

22. Die vorstehenden Versuchsreihen lassen eigentlich nur einen Einfluſs der verschiedenen Einlagen auf die Oeffnungsströme, also auf das Verschwinden des Magnetismus erkennen. Das Entstehen desselben ist so wesentlich durch die Gegenströme der Schlieſsung in der magnetisirenden Spirale selbst bedingt, daſs es ziemlich gleichgültig scheint, ob in der Peripherie der Eisenkerne auch noch Ströme inducirt werden und ob die polare Ausbildung des Magnetismus durch die Richtkraft, welche Theilchen auf Theilchen in der Richtung der Längenaxe des Kernes ausübt, auf gröſsere oder kleinere Schwierigkeiten stöſst. Taf. IV, Fig. 3

stellt das Anwachsen des Magnetismus im Drahtbündel und im massiven Eisenkerne nach Versuch 5 vor. Die Abweichungen beider Curven von einander sind zwar gesetzmäfsig, aber unerheblich.

Beim Verschwinden des Magnetismus ist der Unterschied um so merklicher. Weder das Drahtbündel, noch die mit Eisenfeilspähnen gefüllte Röhre braucht eine mefsbare Zeit, um in den unmagnetischen Zustand zurückzukehren, während beim aufgeschlitzten Flintenlauf eine solche Zeit schon merklich wird. Bei diesem sind zwar auch peripherische Ströme nicht möglich, die Wanddicke ist aber schon beträchtlich genug, um Ströme entstehen zu lassen, deren verzögernde Wirkung bemerklich wird. Am klarsten geht die Wirkung der peripherischen Ströme aus Versuch 7 hervor. Taf. IV, Fig. 4 stellt das Verschwinden des Magnetismus aus den in Versuch 5 und Fig. 5 aus den in Versuch 7 angewandten Kernen dar. Die ganzen Ergebnisse dieser Reihen stimmen genau mit den von Hrn. Dove durch Vergleichung des physiologischen Effectes erhaltenen [1]) überein, nur mit dem Unterschiede, dafs in meinen Versuchen die Stromstärken so gewählt waren, dafs der Integralstrom bei den verschiedenen Kernen gleich grofs blieb, so dafs die aus Blechplatten zusammengesetzten Kerne sich nicht so von den massiven unterscheiden konnten, wie in Dove's Versuchen. Hr. Helmholtz [2]) ist zu dem Schlusse gekommen, dafs die physiologische Wirkung der Unterbrechungsströme hauptsächlich von deren aufsteigendem Aste herrühre, dessen Dauer übrigens eine unmefsbar kleine sey. Wenn die physiologische Wirkung durch verschiedene Einwirkungen so wesentlich verändert wird und aus meinen Versuchen hervorgeht, dafs die Veränderung des absteigenden Astes mit jener ganz gleichen Schritt geht, so liegt der Schlufs nahe, dafs auch die Gestalt dieses Astes von wesentlichem Einflufs auf die physiologische Wirkung ist. Be-

1) A. a. O. S. 111 u. ff.
2) Diese Ann. LXXXIII, 537.*

greiflicher Weise schliefst indefs das Eine das Andere nicht aus, da die Veränderungen des aufsteigenden Astes sich noch immer der Beobachtung entziehen, auch wenn die Spiralen solide Eisenkerne enthalten. Ich habe in keinem Falle einen aufsteigenden Ast wahrnehmen können, woraus geschlossen werden darf, dafs dessen Dauer noch immer weniger als 1 Tausendstel Sekunde beträgt [1]).

23. Ich füge noch einige Versuche bei, welche mehr vereinzelt dastehen.

*Versuch* 8. Ruhmkorff'scher Inductionsapparat. Der Kern kann herausgenommen werden, es bleibt aber dann ein geschlossenes Rohr von Weifsblech in der Spuhle. Als Kerne dienen ein massiver Cylinder und ein Bündel von 1 Millim. dicken Eisendrähten. Die Versuche dieser Reihe wurden mit gleichbleibender Stromstärke angestellt.

| | Verschieb. | Spirale o. Kern. | Drahtbündel Kern u Spirale. | Drahtbündel Kern. | Eisencylinder Kern u. Spirale. | Eisencylinder Kern. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Integralstrom d. Schliefsung | | 89,0 | 154,8 | 65,8 | 211,3 | 122,3 |
| Differentialstr. d. Schliefsung | 5 | 0,5 | 5,8 | 5,3 | 6,3 | 5,8 |
| | 10 | 0,6 | 6,3 | 5,7 | 6,6 | 6,0 |
| | 15 | 0,9 | 6,8 | 5,9 | 7,2 | 6,3 |
| | 20 | 1,2 | 7,0 | 5,8 | 7,4 | 6,2 |
| | 25 | 2,6 | 8,9 | 6,3 | 11,2 | 9,6 |
| | 30 | 4,2 | 10,9 | 6,7 | 15,0 | 10,8 |
| | 35 | 7,0 | 16,9 | 9,9 | 16,4 | 9,4 |
| | 40 | 7,0 | 17,1 | 10,1 | 17,7 | 10,7 |
| | 45 | 7,6 | 15,5 | 8,9 | 17,4 | 9,8 |
| | 50 | 7,4 | 15,0 | 7,6 | 17,2 | 9,8 |
| | 55 | 7,2 | 14,5 | 7,3 | 16,8 | 9,6 |

1) In der früher von mir mitgetheilten vorläufigen Versuchsreihe hatte ich auch für den Schliefsungsstrom keinen aufsteigenden Ast beobachtet, offenbar weil ich die Stellungen der beiden Federn *b* und *d* als die wahren Nullstellungen angenommen hatte, während sie ein wenig gegeneinander verschoben waren.

| | Ver-schieb. | Spirale o. Kern. | Drahtbündel Kern u. Spirale. | Drahtbündel Kern. | Eisencylinder Kern u. Spirale. | Eisencylinder Kern. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 60 | 7,2 | 14,4 | 7,2 | 16,1 | 8,9 |
| | ⋮ | | | | | |
| | 100 | 6,8 | 13,8 | 7,0 | 15,0 | 8,2 |
| | ⋮ | | | | | |
| | 200 | 2,4 | 8,9 | 6,5 | 10,2 | 7,8 |
| | ⋮ | | | | | |
| | 300 | 0,8 | 6,6 | 5,8 | 6,6 | 5,8 |
| | ⋮ | | | | | |
| | 350 | 0,4 | 5,3 | 4,9 | 6,2 | 5,8 |
| Integralstrom d. Oeffnung | | 90,4 | Es springen | | 223,5 | 132,1 |
| Differentialstr. d. Oeffnung | 5 | 57,1 | Funken über | | 123,4 | 66,3 |
| | 10 | 23,4 | | | 45,2 | 21,8 |
| | 15 | 6,3 | | | 22,5 | 16,2 |
| | 20 | 0 | | | 10,7 | 10,7 |
| | 25 | | | | 8,1 | 8,1 |
| | 30 | | | | 6,3 | 6,3 |
| | 35 | | | | 4,8 | 4,8 |
| | 40 | | | | 2,7 | 2,7 |
| | ⋮ | | | | | |
| | 200 | | | | 0,1 | 0,1 |

Diese Versuchsreihe läßt Vieles zu wünschen übrig. Die Zahlen folgen, namentlich bei den auf den massiven Eisenkern bezüglichen Beobachtungen, sehr unregelmäßsig, ja sogar sind die einzelnen Beobachtungen noch weit weniger unter einander in Uebereinstimmung, als die hier mitgetheilten Mittel. Diese Unregelmäßsigkeiten werden um so auffallender, je gröfsere Eisenmassen in den Spiralen stecken. Dennoch lehrt diese Reihe mancherlei. Zunächst zeigt sich das Verschwinden des Magnetismus sehr verschieden. Aus der dünnen Blechhülse verschwindet er noch immer ziemlich schnell; das Drahtbündel zeigte bis zur Verschiebung 30 mäfsige Wirkungen auf das Galvanometer, diese würden aber weit beträchtlicher gewesen seyn, wenn nicht der gröfste Theil des Oeffnungsstromes in Fun-

kengestalt übergesprungen wäre. Die gemessenen Zahlen haben deshalb keine Bedeutung, und ich habe sie garnicht aufgeführt. Der massive Eisenkern zeigte dagegen ein so langsames Verschwinden des Magnetismus, dafs noch bei der Verschiebung 200 ein Inductionsstrom wahrnehmbar wurde. Die beim Drahtbündel eintretende Verzögerung mag nicht nur in der Rückwirkuug der Blechhülse ihren Grund gehabt haben, sondern auch in der Dicke der Drähte, denn eine so dünne Blechhülse wirkt, wie schon Dove bemerkt hat, nur wenig verzögernd.

Das Anwachsen des Magnetismus geschieht wieder bei beiden Eisenkernen nicht sehr verschieden, beide Mal reicht die Zeit einer ganzen Umdrehung des Cylinders nicht aus, um die Eisenkerne auf das Maximum ihres Magnetismus zu bringen. Diefs hat auf die Beobachtungen einen wesentlichen Einflufs; die Zeit, in welcher der Magnetismus entsteht, wird nicht mehr klein im Verhältnifs zu der Zeit, in welcher der Magnetspiegel eine Schwingung vollendet. Darum wird der Integralstrom der Schliefsung *beträchtlich kleiner* als der der Oeffnung und zwar um so mehr, je mehr sich das Anwachsen des Magnetismus verzögert. Diese Erscheinung wiederholt sich in den später mitgetheilten Versuchen. Aufserdem können die einzelnen Beobachtungen der Differentialströme nicht mehr ganz richtig seyn, weil, noch ehe eine Schwingung des Spiegels vollendet ist, der Cylinder einen Umgang gemacht hat, und ein neuer Stofs erfolgt. Diese Wirkung wird bei den nachfolgenden Versuchen noch auffallender.

24. *Versuch* 9. Magnetisirende Spirale I, Inductionsspirale *B*, Eisenkern *b*. Die Ringspirale wurde bald auf die Mitte der magnetisirenden Spirale, bald auf deren Ende geschoben; die Stromstärke wurde so geregelt, dafs bei beiden Stellungen gleiche Integralströme inducirt wurden.

| | |
|---|---|
| Integralstrom der Schliefsung mit Kern und Spirale | 6,4 |
| mit Spirale allein . . . . . . . . . . . . | 2,1 |
| mit Kern allein . . . . . . . . . . . . . | 4,3 |

Differentialströme der Schliefsung:

| Verschieb. | Spirale. | Ringsp. i. d. Mitte Kern u. Spirale. | Kern. | Ringsp. am Ende Kern u. Spirale. | Kern. |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 0,02 | 0,05 | 0,03 | 0,05 | 0,03 |
| 10 | 0,10 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,1 |
| 15 | 0,25 | 0,8 | 0,55 | 6,7 | 0,45 |
| 20 | 0,7 | 2,0 | 1,3 | 2,1 | 1,4 |
| 25 | 0,6 | 2,0 | 1,4 | 2,0 | 1,4 |
| 30 | 0,3 | 0,8 | 0,5 | 0,7 | 0,4 |
| 35 | 0,15 | 0,5 | 0,35 | 0,5 | 0,35 |
| 40 | 0,05 | 0,2 | 0,15 | 0,2 | 0,15 |
| 45 | 0,02 | 0,1 | 0,08 | 0,1 | 0,08 |
| 50 | 0,01 | 0,05 | 0,04 | 0,05 | 0,04 |
| 55 | | 0,05 | 0,05 | 0,02 | 0,02 |
| 60 | | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |

Die Unterschiede in der Entstehungszeit des Magnetismus am Ende und in der Mitte des Eisenkernes sind nach diesem Versuche, der sogar mit dem in der Längenrichtung am wenigsten zusammenhängenden Kerne angestellt wurde, so unbedeutend, dafs man auf ein vollkommen gleichzeitiges Anwachsen im ganzen Kerne schliefsen darf; immer noch unter der Voraussetzung, dafs der Kern seiner ganzen Länge nach von der magnetisirenden Spirale umgeben ist.

25. *Spirale mit Kern, welcher von derselben nicht ganz umschlossen ist.*

*Versuch* 10. Magnetisirungsspirale III, Inductionsspirale *D*. Beide stecken auf den Schenkeln eines grofsen, hufeisenförmigen Elektromagnets.

| | | Schliefsung | Oeffnung |
|---|---|---|---|
| Integralstrom | 5 | 208,0 | 269,8 |
| Differentialströme | | | |
| Verschiebung | 5 | 0,5 | 0,5 |
| | 10 | 0,5 | 0,5 |
| | 15 | 0,6 | 0,8 |

| | Schliefsung | Oeffnung |
|---|---|---|
| 20 | 0,6 | 1,2 |
| 25 | 0,6 | 1,2 |
| 30 | 0,65 | 1,0 |
| 35 | 0,65 | 1,0 |
| 40 | 0,6 | 1,0 |
| ⋮ | | |
| 200 | 0,5 | 0,8 |
| ⋮ | | |
| 350 | 0,5 | 0,5 |

In diesem Versuche ist der ungeheure Unterschied zwischen den Integralströmen und der Summe der Differentialströme sehr auffallend. Man hat es hier mit einem Eisenkern zu thun, bei dem noch mehre Minuten nach der Schliefsung oder Oeffnung des magnetisirenden Stromes das Entstehen oder Verschwinden des magnetisirenden Stromes noch nicht vollendet ist. In Bezug auf die Schliefsungsströme ist also nur die Kleinheit der Differentialströme auffallend; in Bezug auf die Oeffnungsströme aber tritt noch etwas Anderes hervor: nämlich ein aufsteigender Ast der Curve. Dieser rührt aber von der Beschaffenheit der Inductionsspirale her, welche während einer Schwingung des Spiegels wiederholentlich geschlossen wird, und wegen ihrer grofsen Windungszahl einen Gegenstrom erregt, welcher Anfangs den Magnetismus nur sehr langsam verschwinden läfst. Wenn ich eine kleinere Inductionsspirale gebrauchte, so verschwand diese Anomalie.

*Versuch* 11. Magnetisirungsspirale III, Inductionsspirale *C*, auf dem Ende des grofsen Elektromagnetkerns, auf dessen anderen Schenkel die Spirale III steckt.

| | | Schliefsung | Oeffnung |
|---|---|---|---|
| Integralstrom | | 8,5 | 10,0 |
| Differentialstr. | | | |
| Verschieb. | 5 | überall 0,1 | 0,1 |
| | 10 | | 0,1 |
| | 15 | | 0,15 |
| | 20 | | 0,15 |
| | 200 | | 0,12 |
| | 350 | | 0,1 |

Bei der Schliefsung konnte auf der ganzen Peripherie kein Unterschied mehr bemerkt werden, was nicht gerade beweist, dafs das Anwachsen des Magnetismus durch eine gerade Linie darzustellen sey; es wird vielmehr jede Spiegelablenkung das Resultat einer Reihe sehr kleiner und nicht sehr verschiedener Stöfse, welche fast wie ein gleichmäfsiger Druck wirken. Man sieht diefs der ungemein langsamen Bewegung des Spiegels und der langen Zeit während welcher er in der Ablenkung beharrt, an. Die Versuche verlieren deshalb ihren Werth als Messungen, und vergegenwärtigen nur etwas lebhafter eine schon bekannte Thatsache. Aehnlich ist es mit dem Verschwinden des Magnetismus in diesem Versuch. Es ist zwar kein aufsteigender Ast der Curve zu bemerken, aber die höchste beobachtete Zahl fällt nicht auf die Verschiebung 5, sondern etwas später. Bei 5 ist offenbar noch gar kein Oeffnungsstrom vorhanden, sondern die Ströme, welche bei 5 und 10 aufgeführt sind, gehören den Verschiebungen von 365 und 370 an. Mit verschiedenen Abänderungen angestellte Versuche zeigten ähnliche Ergebnisse, aber nur, wenn der grofse Eisenkern angewandt wurde; bei kleineren Kernen begann diefs Verschwinden des Magnetismus von vornherein mit der gröfsten Geschwindigkeit. Für den grofsen Kern aber scheint der Schlufs gerechtfertigt, dafs eine kleine Zeit vergeht, ehe der Magnetismus aus einer von der magnetisirenden Spirale entfernten Stelle eines Eisenkerns zu verschwinden beginnt.

26. Die im vorigen Paragraphen untersuchten Erscheinungen treten klarer auf, wenn man nur so grofse Eisenkerne wählt, dafs eine Umdrehung des Elfenbeincylinders genügt, um den Magnetismus zum vollen Entstehen oder Verschwinden gelangen zu lassen. Ich hätte für den grofsen Kern den Versuch dadurch abändern können, dafs ich den Cylinder langsamer drehte; ich war indefs bei der hierzu nöthigen Langsamkeit nicht mehr im Stande, die Drehung gleichmäfsig genug zu erhalten.

*Versuch* 12. Magnetisirungsspirale II, Inductionsspirale *B*.

Eisenkerne 9, beide aneinander geschraubt, also von 58 Centim. Länge. Die Spirale II steckt auf dem einen, *B* auf dem anderen Ende dieses Stabes.

| | | Schliefsung. | Oeffnung. |
|---|---|---|---|
| Integralstrom | | 2,6 | 2,7 |
| Differentialströme: | | | |
| Verschiebung | 5 | 0 | 0,8 |
| | 10 | 0 | 0,5 |
| | 15 | 0 | 0,2 |
| | 20 | 0,2 | 0,15 |
| | 25 | 0,3 | |
| | 30 | 0,35 | |
| | 35 | 0,35 | |
| | 40 | 0,3 | 0,02 |
| | : | | |
| | 100 | 0,15 | |
| | : | | |
| | 250 | 0,05 | |

Hier zeigt sich für das Entstehen des Magnetismus sehr bestimmt, was oben für das Verschwinden desselben gesagt wurde. Erst nach 8 Tausendstel Sekunden wird es an einem Ende des Stabes merklich, dafs das andere Ende desselben magnetisirt worden ist. Einen ähnlichen Schlufs gestattet der folgende Versuch.

*Versuch* 13. Magnetisirungsspirale I, Inductionsspirale *A*, jede der Spiralen an einem Ende des 58 Centim. langen Eisenstabes.

Differentialströme der Schliefsung:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Verschieb. | 5 | 0 | Verschieb. | 35 | 0,9 |
| | 10 | 0 | | 40 | 0,8 |
| | 15 | 0,2 | | 100 | 0,4 |
| | 20 | 0,8 | | 250 | 0,1 |
| | 25 | 0,9 | | 350 | 0 |
| | 30 | 0,9 | | | |

Ist die Entfernung zwischen Magnetisirungs- und Inductionsspirale nicht grofs genug, so ist zwar dieses Ausbleiben des Magnetismus nicht bemerkbar, dafs aber eine Ver-

zögerung wirklich stattfindet, zeigt sich durch eine Verrückung des Maximums des Schliefsungsstromes.

*Versuch* 14. Magnetisirungsspirale I, Inductionsspirale *B*, Eisenkern 9 (einfache Länge), Spirale I an einem, *B* am anderen Ende des Stabes.

Differentialströme der Schliefsung:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Verschieb. | 5 | 1,0 | Verschieb. | 45 | 6,0 |
| | 10 | 1,5 | | 50 | 5,1 |
| | 15 | 1,9 | | 55 | 4,7 |
| | 20 | 2,4 | | 60 | 4,1 |
| | 25 | 3,1 | | 65 | 3,3 |
| | 30 | 4,5 | | 70 | 3,0 |
| | 35 | 6,3 | | 100 | 0,9 |
| | 40 | 6,3 | | 200 | 0 |

In Fig. 6 Taf. IV ist das Anwachsen des Magnetismus nach Versuch 12 und 13, in Fig. 7 Taf. IV das Verschwinden desselben nach Versuch 11 dargestellt.

27. Welche Umstände auf das Entstehen und Verschwinden des Magnetismus in den nicht von der Spirale umgebenen Eisenstäben Einflufs haben, ist aus den folgenden Versuchen ersichtlich.

*Versuch* 15. Magnetisirungsspirale III, das Drahtbündel 2 enthaltend. Auf dieses wird die Röhre *b* so aufgestellt, dafs sie ganz aus der Spirale herausragt. Inductionsspirale *B* auf die Röhre geschoben.

| | | *B* 14 Centim. von III | | | *B* 5 Centim. von III | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Kern u. Spirale. | Spirale. | Kern | Kern u. Spirale. | Spirale. | Kern. |
| Schliefsungströme: | | | | | | | |
| Integralstrom | | 1,1 | 0,5 | 0,6 | 4,1 | 1,7 | 2,4 |
| Differentialstr. | | | | | | | |
| Verschieb. | 5 | | Ueberall | | 0,15 | 0,1 | 0,05 |
| | 10 | | Spuren | | 0,3 | 0,15 | 0,15 |
| | 15 | | von | | 0,5 | 0,3 | 0,2 |
| | 20 | | Ablenkung | | 0,7 | 0,4 | 0,3 |
| | 25 | | | | 1,1 | 0,5 | 0,6 |

| | *B* 14 Centim. von III | | | *B* 5 Centim. von III | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Kern u. Spirale | Spirale. | Kern. | Kern u. Spirale | Spirale. | Kern. |
| 35 | | | | 1,1 | 0,5 | 0,6 |
| 45 | | | | 1,15 | 0,45 | 0,6 |
| 55 | | | | 0,9 | 0,35 | 0,55 |
| 100 | | | | 1,75 | 0,25 | 0,5 |
| 150 | | | | 0,5 | 0,1 | 0,4 |
| 200 | | | | 0,3 | 0 | 0,3 |
| Oeffnungsströme: | | | | | | |
| Integralstrom | 1,2 | 0,5 | 0,7 | 4,5 | 1,7 | 2,8 |
| Differentialstr. | | | | | | |
| Verschieb. 5 | Ueberall | | | 2,9 | 1,5 | 1,4 |
| 10 | Spuren | | | 1,0 | 0 | 1,0 |
| 15 | von | | | 0,2 | | 0,2 |
| 20 | Ablenkung | | | 0,09 | | 0,09 |
| 25 | | | | 0,07 | | 0,07 |
| 30 | | | | 0,04 | | 0,04 |
| 35 | | | | 0,03 | | 0,03 |
| 40 | | | | 0,03 | | 0,03 |
| 100 | | | | 0,01 | | 0,01 |

Bei diesem Eisenkern, dessen Continuität in der Längenrichtung gestört ist, tritt die Verzögerung sowohl des Anwachsens als des Verschwindens des Magnetismus schon bei sehr kleiner Entfernung von der magnetisirenden Spirale hervor. Der Umstand, welcher unwesentlich erschien, so lange der Kern ganz von der Spirale umgeben war: das Polarisiren der Molekeln der Längerichtung nach, ist jetzt der wesentlichste. Keiner der Eisenkerne, welche eine vollkommene Continuität der Theile haben, zeigte eine auch nur ähnliche Verzögerung, sie wirkten vielmehr nur in dem Maafse, wie der Kern 9 in Versuch 14. Geprüft wurden in dieser Beziehung die Kerne 1, 2, 3, 4, 7, 8.

28. *Versuch* 16. Magnetisirungsspirale II, in derselben steckt Kern 10. An die eine Polfläche desselben werden andere Kerne fest angedrückt, auf deren freiem Ende dann die Inductionsspirale *B* steckt.

Oeffnungsströme:

| | Kern 4. | Kern 3. | Kern 2 in Hülse. | Kern 2 ohne Hülse. |
|---|---|---|---|---|
| Integralstrom | 1,1 | 1,1 | 1,2 | 1,2 |
| Differentialstrom. | | | | |
| Verschieb. 5 | 0,9 | 0,85 | 1,1 | 1,1 |
| 10 | 0,12 | 0,12 | 0,05 | 0,05 |
| 15 | 0,01 | 0,02 | 0 | 0 |

Bei diesem Versuch ist jede Mitwirkung von Extracurrents in den Drähten der Spirale selbst sowohl, als in der Peripherie des in der Spirale liegenden Kernes ausgeschlossen, da dieser ein Drahtbündel ist. Es handelt sich also nur um die Polarisation von Theilchen zu Theilchen, und um diejenigen Ströme, welche sich durch das Verschwinden des Magnetismus aus den angelegten Kernen in der Peripherie dieser selbst erklären könnten. Die Uebereinstimmung der Zahlen für die Kerne 3 und 4 einerseits und für den Kern 2, er mag von der Hülse umschlossen seyn oder nicht, andererseits, beweist, dafs die Wirkung solcher peripherischer Ströme hier ganz aufser Acht gelassen werden darf. Dafs diese Uebereinstimmung selbst dann, wenn man die Kerne (wie bei den magnetoelektrischen Maschinen) mit vielen Kupferdrahtwindungen umgiebt, noch nicht sehr gestört wird, hat Hr. Dove [1]) bemerkt. Zwei gleiche Drahtbündel, das eine in einer geschlossenen, das andere in einer der Länge nach aufgeschlitzten Röhre, hielten einander physiologisch im Gleichgewicht, wenn das eine in der einen, das andere in der anderen Spirale der magnetoelektrischen Maschine steckte und die durch beide inducirten Ströme einander entgegenwirkten.

29. Wenn nun die vorhandene Continuität der Molekeln im Sinne des Querschnittes der Kerne nicht verzögernd wirkt, so scheint es auffallend, dafs die dicken Eisenstäbe des grofsen Elektromagnets, bei denen doch auch die Continuität in der Längenrichtung nicht gestört ist, so sehr verzögernd wirken. Es handelt sich aber augenscheinlich

1) A. a. O. S. 138.*

noch um die Beweglichkeit der Molekeln selbst, um die Leichtigkeit, mit welcher sie der polarisirenden Wirkung Folge leisten können, und diese ist bei dünnen Drähten, überhaupt bei dünnen Eisenmassen, gröſser als bei dicken; sonst wäre gar kein Grund zu finden, weshalb der Kern 4 den Magnetismus langsamer verschwinden läſst als 2, ebenso wie 1 ihn langsamer verschwinden läſst als 4. Zwar hat 2 mehr Masse als 4, aber sie ist in dünne Drähte vertheilt, bei 4 ist sie fester zusammengedrängt und deshalb sind die Theilchen weniger beweglich.

30. Bisher ist nur das aus der Spirale herausragende Stück der Eisenkerne untersucht worden, es ist begreiflich, daſs an dem erregten Ende eines Eisenkernes dadurch, daſs das andere Ende desselben nicht unmittelbar erregt wird, ebenfalls eine Verzögerung im Entstehen und Verschwinden des Magnetismus, wenn auch eine geringere, herbeigeführt wird. Der folgende Versuch zeigt das.

*Versuch* 17. Magnetisirungsspirale III, auf einen Schenkel des groſsen hufeisenförmigen Kernes gesteckt. Inductionspirale *B*, auf den erregten Magnetpol gelegt.

| | Schlieſsungsströme | | | Oeffnungsströme | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Kern u. Spirale. | Spirale. | Kern | Kern u. Spirale. | Spirale. | Kern. |
| Integralstrom | 26,8 | 1,5 | 25,3 | 31,0 | 1,5 | 30,5 |
| Differentialstr. | | | | | | |
| Verschieb. 5 | 0,6 | 0,02 | 0,58 | 25,6 | 1,4 | 24,2 |
| 10 | 0,65 | 0,03 | 0,62 | 5,6 | 0 | 5,6 |
| 15 | 0,65 | 0,06 | 0,59 | 1,4 | | 1,4 |
| 20 | 0,75 | 0,1 | 0,55 | 0,9 | | 0,9 |
| 25 | 1,0 | 0,2 | 0,8 | | | |
| 30 | 1,0 | 0,25 | 0,75 | | | |
| 35 | 1,2 | 0,22 | 0,98 | | | |
| 40 | 1,1 | 0,19 | 0,91 | | | |
| 45 | 1,0 | 2,12 | 0,88 | 0,2 | | 0,2 |
| 100 | 0,9 | 0,05 | 0,85 | 0,5 | | 0,05 |
| 200 | 0,8 | 0 | 0,8 | 0 | | 0 |
| 300 | 0,7 | | 0,7 | | | |
| 250 | 0,6 | | 0,6 | | | |

**Zusammenstellung der Ergebnisse.**

31. *a.* Die Zeit, in welcher der Magnetismus in Eisenkernen, welche von den magnetisirenden Spiralen ganz umgeben sind, entsteht, hängt am wesentlichsten von den in den Spiralen selbst erzeugten Gegenströmen ab (§§. 2, 3, 22). Die gleichzeitige Bildung peripherischer Ströme ist von geringem Einfluſs (22), ebenso die Leichtigkeit, mit welcher der Kern seine magnetische Polarisation in der Längenrichtung fortpflanzt (24).

*b.* Die Zeit, in welcher der Magnetismus aus Eisenkernen, welche von der magnetisirenden Spirale ganz umgeben sind, verschwindet, hängt am wesentlichsten von der Bildung peripherischer Ströme in den Kernen ab, so daſs Drahtbündel den Magnetismus so gut wie momentan verlieren (4, 21, 22), und immer noch sehr schnell, wenn sie nicht von einer zu dicken, geschlossenen Metallhülse umgeben sind (21, 23). Auch hierbei ist die Polarisirbarkeit der Molekeln in der Längenrichtung nicht von merklichem Einfluſs (24).

*c.* Die Zeit, in welcher der Magnetismus in Eisenkernen, welche nur zum Theil von der magnetisirenden Spirale umgeben sind, entsteht und verschwindet, hängt am wesentlichsten von der Polarisirbarkeit der Kerne in der Längenrichtung (27) und deshalb von der Länge des aus der Spirale herausragenden Kernes (26), sodann von der Massenhaftigkeit des Eisenkernes (29) ab. Dagegen sind die peripherischen Ströme, welche sich in den Kernen selbst bilden können, ohne merklichen Einfluſs (28).

*d.* Die Verzögerung, welche das Entstehen und Verschwinden des Magnetismus an dem aus der Spirale herausragenden Ende zeigt, macht sich auch am erregten Ende selbst geltend (30).

*e.* Die der Einwirkung peripherischer Ströme zuzuschreibenden Verzögerungen äuſsern sich durch *verlangsamtes* Anwachsen oder Abfallen der diese Veränderung darstellenden Curve, die der Einwirkung geschwächter Polarisirbarkeit zuzuschreibenden Verzögerengen durch *verspätetes*

Anwachsen oder Abfallen derselben (vergl. in Bezug auf die erste Einwirkung Taf. IV Fig. 4 und 5, in Bezug auf die letztere Fig. 6 und 7).

Schlufsbemerkungen.

32. Ich verkenne nicht, dafs hiermit der fragliche Gegenstand noch nicht erledigt ist; es sind besonders zwei Umstände noch nicht hinreichend in Bezug auf die Einwirkung untersucht worden, welche sie auf das Entstehen und Verschwinden des Magnetismus in Eisenkernen ausüben, das ist die absolute Stärke des Magnetismus und die materielle Beschaffenheit der Eisenkerne. Ich würde gern mit der Veröffentlichung der vorliegenden Arbeit gewartet haben, bis ich auch über diese Einflüsse ins Klare gekommen wäre, wenn ich nicht befürchten müfste, dafs mich meine bevorstehende Uebersiedelung nach Erlangen auf längere Zeit von der Fortsetzung dieser Untersuchungen abhalten wird. Die gewonnenen Resultate lassen indefs schon Manches erkennen. Sie zeigen unter Anderem, dafs wirklich eine Zeit zur Fortpflanzung der Polarisation der Molekeln gehört, dafs also diese hypothetische Trägheit des Eisens bei Annahme und Verlust des Magnetismus nicht weggeleugnet und nur auf das Entstehen von Gegenströmen zurückgeführt werden kann.

Die in §. 5 erwähnte Streitfrage löst sich danach sehr einfach: dafs, wie Hr. Lenz angiebt, die Eisenkerne eine Rückwirkung auf die Stahlmagnete ausüben, ist unzweifelhaft; dafs, wie Hr. Sinsteden behauptet, die Trägheit des Eisens das Entstehen des Magnetismus verzögert, ist ebenfalls wahr; es wirken also beide Gründe gleichzeitig. Welcher von beiden der vorherrschende ist, wird ganz von der Gestalt der Maschine abhängen.

Wenn ferner alle Versuche zeigen, dafs nur ein aus dünnen Drähten bestehendes, von der Spirale ganz umgebenes Bündel den Magnetismus plötzlich verliert, gar kein Kern aber ihn plötzlich annimmt, so sollte man für alle Chronoskope und ähnliche Apparate, bei denen eine An-

kerbewegung so gleichförmig wie möglich stattfinden soll, sich nur der Stromunterbrechung, nie der Schliefsung, und als Kerne nur der Drahtbündel bedienen.

Dafs das Entstehen des Magnetismus in einer sehr grofsen Eisenstange auch dann, wenn diese ganz von der magnetisirenden Spirale umgeben ist, nicht absolut unabhängig von der Leichtigkeit ihrer Polarisirbarkeit seyn kann, ist wohl ohne Versuche zu behaupten; das eine Ende erhält seinen Magnetismus, aufser von der Magnetisirungsspirale, auch vom anderen Ende. Die grofsen Elektromagnete, welche zu diamagnetischen Versuchen benutzt werden und welche auch nur zum Theil mit Spiralen bedeckt werden, müssen diesem verzögernden Einflusse noch mehr unterliegen.

Bern, im September 1858.

## II. *Magnetische Rotationen unter Einflufs eines Stromleiters von unveränderlicher Gestalt; von Dr. v. Feilitzsch Prof. in Greifswald.*

Ampère behauptet an mehren Stellen seiner elektrodynamischen Untersuchungen [1]), dafs ein Magnet (oder ein gleichwerthiger geschlossener Leiter) keine continuirlichen Rotationen um einen geschlossenen Stromleiter vollführen könne, wenn alle Theile des letzteren unveränderlich unter einander verbunden seyen; vielmehr müsse zur Darstellung jener Erscheinungen die Stromverbindung im allgemeinen durch einen flüssigen Leiter vermittelt werden. Die Gründe zu diesem Ausspruch ergeben sich am besten aus der Ent-

1) U. a. *Extrait d'une lettre de M. Ampère à M. Faraday 18. Avr. 1843. Recueil d'observat. électrodynamiques p. 366. Lettre à M. Gerhardi sur divers phénomènes électrodynamiques; Ann. de chim. et de phys. Vol. 29, p. 373.* (1825)

wicklung der Formel, welche das Drehungsmoment eines Magneten unter Einflufs eines Stromleiters darstellt, und welche nach der Art, wie sie Ampère in seiner Note *sur l'action mutuelle d'un aimant et d'un conducteur voltaique Paris* 1828 allgemeiner giebt, hier für den einfacheren Fall wiederholt werden möge, bei welchem die Magnetaxe und der Stromleiter in einer Ebene liegen.

Sey zu dem Ende *s* in Fig. 8, Taf. IV der Südpol und *n* der Nordpol eines Magneten, und sey $l_1 l_2$ ein Stromleiter, in welchem die galvanische Thätigkeit von unten nach oben gerichtet ist, so wirkt bekanntlich ein Element *am* des letzteren von der Länge $dx$ mit einer Kraft auf den Pol *s*, welche gemessen wird durch die Gröfse

$$\frac{\mu dx}{r^2} \sin \varphi,$$

wenn *r* den Abstand *as* des Stromelementes *am* vom Pole *s* bedeutet, wenn durch $\varphi$ der Winkel *asm* zwischen der Stromesrichtung und der Zuglinie *r* bezeichnet wird, und wenn man unter $\mu$ die Gröfse der Wechselwirkung in der Einheit des Abstandes und für $\sin \varphi = 1$ versteht. Führt man nun den kleinen Winkel $asm = d\theta$ ein, welchen man als Zuwachs des Winkels $asg = \theta$ zwischen der Zuglinie *r* und der Magnetaxe betrachten kann, so ist $dx \sin \varphi = r \sin d\theta$ oder wegen der Kleinheit des Winkels

$$dx \sin \varphi = r d\theta.$$

Der obige Ausdruck geht sonach über in

$$\frac{\mu d\theta}{r}.$$

Mit der durch diesen Ausdruck gemessenen Kraft wird nun der Magnet zur Bewegung um das feststehende Stromelement, oder letzteres (eine Veränderung des Vorzeichens vorausgesetzt) zur Bewegung um den feststehenden Magneten angetrieben, und zwar nach einer Richtung, welche senkrecht steht auf der durch das Stromelement und dessen Verbindungslinie mit dem Magneten bestimmten Ebene. Es ergiebt sich aber das Moment der Drehung des Stromelementes um die Magnetaxe unter alleinigem Einflufs des Poles *s*

durch Multiplication des durch die vorige Formel ausgedrückten Kraftmaafses mit dem kürzesten Abstand beider oder

$$ag = r \sin\theta.$$

Dieses Drehungsmoment ist sonach

$$= \mu \sin\theta \,.\, d\theta.$$

In ähnlicher Weise findet man das Drehungsmoment für den Pol *n*, wenn man den Werth des Winkels zwischen der Magnetaxe und der von jenem ausgehenden Zuglinie mit $\theta'$ bezeichnet, und wenn man erwägt, dafs in *n* der entgegengesetzte Magnetismus von dem in *s* befindlichen angehäuft ist:

$$= - \mu \sin\theta' \, d\theta'.$$

Das von beiden Polen auf das Stromelement ausgeübte Drehungsmoment ist gleich der Summe der für jeden einzelnen gefundenen Werth und zwar:

$$= \mu \, [\sin\theta \, d\theta - \sin\theta' \, d\theta'].$$

Gehört nun das Stromelement einem zwischen $l_1$ und $l_2$ ausgedehnten Leiter an, und bekommen die Winkel $\theta$ und $\theta'$ für diese beiden Gränzen die Werthe $\theta_1$ und $\theta_2$ sowie $\theta'_1$ und $\theta'_2$, so ergiebt sich das Drehungsmoment für den ganzen Leiter durch das zwischen den angegebenen Gränzen genommene Integral des vorigen Ausdrucks

$$= - \mu \, [\cos\theta_2 - \cos\theta_1 - \cos\theta'_2 + \cos\theta'_1]$$

oder

$$= + \mu \, [\cos\theta_2 - \cos\theta_1 - \cos\theta'_2 + \cos\theta'_1],$$

je nachdem man den Leiter um den feststehenden Magneten oder den Magneten um den feststehenden Leiter rotiren läfst.

Bei allen continuirlichen Rotationen ist nun darauf zu denken, dafs man den wirksamen Theil $l_1 \, l_2$ des Schliefsungsbogens nicht symmetrisch auf beide Magnetpole zugleich wirken lasse. Unter diesen Umständen würden sich nämlich $\theta_2$ und $\theta'_1$ sowie $\theta_1$ und $\theta'_2$ zu 180° ergänzen; es würden also ihre Cosinusse als gleich und entgegengesetzt einander aufheben, und somit sich ein Drehungsmoment gleich Null ergeben. Am einfachsten beseitigt man die Wirkung des ei-

nen Poles dadurch, dafs man ihn, wie in dem folgenden Versuche, gleichzeitig zum Stromleiter benutzt. Indem er nämlich Stromleiter ist, wird er von dem Magnetpol eine Drehung erfahren, welche durch die erstere der obigen Formeln ausgedrückt ist, und indem er Magnetpol ist, würde er vom Stromleiter in Drehung versetzt werden, wie die letzte Formel es verlangt. Beide einander gleiche und entgegengesetzte Werthe heben sich aber gegenseitig auf und es wird somit der eine Pol unwirksam.

Demnächst mufs es aber auffallen, und das ist es worauf die herangezogene Behauptung Ampère's sich stützt, dafs in der obigen Formel alle von der Gestalt des Leiters abhängigen Gröfsen ausgetreten sind, dafs es vielmehr nur auf die durch die Winkel $\theta_1$ $\theta_2$ $\theta'_1$ $\theta'_2$ bestimmten Abstände der Endpunkte $l_1$ und $l_2$ von den Polen $s$ und $n$ ankommt, welchen Werth das Drehungsmoment erhalte. Ist aber dieser Werth unabhängig von dem Wege, welchen der Strom zwischen den beiden Punkten $l_1$ und $l_2$ zurücklegt, so wird, da ein ungeschlossener Strom nicht denkbar ist, der von $l_1$ und $l_2$ auf irgend einem anderen Wege zurückkehrende Stromtheil genau die gleiche und entgegengesetzte Wirkung ausüben, als der bisher betrachtete, und aus diesem Grunde meint Ampère, könne ein geschlossener Stromleiter keine continuirlichen Rotationen um einen Magneten und ein Magnet keine continuirlichen Rotationen um einen geschlossenen Stromleiter vollführen, wenn alle Theile des Leiters eine unveränderliche Gestalt behielten. Ja es müfste sogar im allgemeinen die Stromverbindung durch einen flüssigen Leiter vermittelt werden, damit ein Theil sich unabhängig von dem feststehenden Antheile des geschlossenen Stromes bewegen könne.

Die veränderliche Gestalt des Stromleiters ist also in Ampère's Sinne eine *dynamische Nothwendigkeit* zur Darstellung continuirlicher elektromagnetischer Rotationen, und es müfste diesem beigepflichtet werden, wenn, wie es hier vorausgesetzt wurde, ein einfacher Hin- und Rückgang die einzig mögliche Darstellung eines geschlossenen Stromes

wäre. Es ist aber nicht an dem, vielmehr läfst sich *durch Anwendung eines getheilten Schliefsungsbogens zeigen, dafs continuirliche elektromagnetische Rotationen auch bei unveränderlicher Gestalt des Stromleiters dargestellt werden können.*

Anstatt nämlich den Strom $l_1 a l_2$ blos auf dem Wege $l_2 b l_1$ zurückkehren zu lassen, braucht man ihm nur noch einen zweiten oder noch mehre Wege wie $l_2 c l_1$ zur Rückkehr darzubieten, und man sieht sofort, dafs auf diese Weise der beabsichtigte Zweck erreicht werden kann. Jetzt wirkt nämlich jeder rückkehrende Zweig nicht allein schwächer wegen der Theilung, sondern je zwei wirken auch von entgegengesetzten Seiten, und heben sich somit, zum gröfsten Theil wenigstens, gegenseitig auf.

Um diese Idee zu realisiren liefs ich eine Anzahl von Kupferdrähten nach Art der Fig. 9, Taf. IV., so mit einander verbinden, dafs sie etwa die Längenkreise auf einem Globus darstellten. An der oberen Kreuzungsstelle waren sie durch eine Metallkappe mit einander in Verbindung gesetzt und an der unteren gegen eine hohle Metallhülse gelöthet, welche mit dem einen Pol eines Rheomotors in Verbindung gesetzt werden konnte. Durch die Axe der Hülse und die Axe der Kugel bewegte sich isolirt der andere Leiter, welcher unten mit dem anderen Pol des Rheomotors in Verbindung stand, und oben mit den zusammenlaufenden Verzweigungen des peripherischen Drahtsystems in metallische Berührung kam. Diese axiale Leitung bestand aus drei Stücken: das untere war ein starker Kupferdraht, oben mit einem Näpfchen versehen. Das zweite war ein kürzerer unten spitzer oben ebenfalls mit einem Näpfchen versehener Draht, welcher einen hufeisenförmigen Magneten trug, in dessen Biegung er parallel zu seinen Schenkeln eingeschraubt ward. Das oberste Stück bestand ebenfalls aus einem Kupferdraht, der mit seiner unteren Zuspitzung in das Näpfchen des mittleren Drahtes hinabreichte und mit seinem oberen Ende die peripherischen Drähte metallisch berührte. Der hufeisenförmige Magnet trug nun aber nicht

wie gewöhnlich an den beiden Enden der Schenkel die entgegengesetzten Pole, sondern hatte hier gleichnamige Pole, während der ungleichnamige sich in der Mitte der Biegung befand, da wo der Magnet zur Aufnahme des Mittelstücks der axialen Leitung durchbohrt war. Diese Form des Magneten wurde gewählt, um ihn gleichzeitig astatisch zu machen, und um den Strom durch einen Pol zu leiten, während die anderen sich in möglichst günstiger Lage zum wirksamen Antheil des festen Stromleiters befanden. Zur besseren Vermittelung der Leitung wurden die beiden Näpfchen mit einem Tropfen Quecksilber versehen.

Sind nun z. B. die beiden Schenkel des Magneten nordpolar, die Biegung aber südpolar, und läfst man in der axialen Leitung einen kräftigen Strom aufwärts und in den pheripherischen Verzweigungen wieder abwärts steigen, so rotirt der Magnet infolge der Einwirkung des axialen Stromes der Erwartung gemäfs im entgegengesetzten Sinne wie ein Uhrzeiger über einem nach oben gekehrten Zifferblatt. Mit der Umkehr des Stromes aber ändert er seine Richtung und rotirt im gleichen Sinne wie der Uhrzeiger.

Statt des Stahlmagneten wurde auch ein Elektromagnet von derselben Form in den Apparat gehängt. Der in der Drahtleitung umlaufende Strom erregte auch den Magneten. Der Erfolg war derselbe wie für den Stahlmagneten, nur änderte sich, wie leicht zu sehen ist, die Rotationsrichtung nicht mit der Stromesrichtung, sondern war nur abhängig von dem Sinne der den Elektromagnet umgebenden Windungen.

---

Durch eine kleine Abänderung derselben Vorrichtung ist man auch im Stande, den folgenden Trugschlufs zu widerlegen, zu dem sich Ampère hatte verleiten lassen. Es befinde sich nämlich in *g* der Fig. 10, Taf. IV. der Querschnitt eines senkrecht zur Ebene der Figur stehenden Leiters, in dem ein Strom von unten nach oben steigen mag. Dieser Leiter soll sich mit Beibehaltung seiner Richtung und ohne Unterbrechung des Stromes in der punktirten Kreislinie be-

wegen können um den Nordpol *n* eines Magneten, dessen Südpol *s* außerhalb der Bahn liegt. Offenbar wird der Leiter sofort mit dem Eintritt des Stromes seine Stelle bei *g* verlassen, und im Kreise umherwandern bis er in *h* angekommen am Magnetstab selbst ein Hindernifs findet, welches die Vollendung und Wiederholung seines Kreislaufes unterbricht. Ampère [1]) meint nun, es sey das durch den Magneten dargebotene Hindernifs nicht blos ein mechanisches, sondern wesentlich auch ein dynamisches. Denn wäre es auch auf irgend eine Weise möglich, dafs der Strom den Magnetstab zwischen *g* und *h* durchsetzen könnte, wie in Fig. 11, Taf. IV, so würde, infolge der dadurch bewirkten Trennung des Magneten und der bekannten molecularen Anordnung der magnetischen Flüssigkeiten, der Strom jetzt nach derselben Richtung und in ungleich gröfserer Nähe einen Südpol *σ* vorfinden, nach welchen bisher der Nordpol *n* des Magneten lag. Ingleichen würde jetzt aufserhalb der Kreisbahn und sehr nahe an derselben der Nordpol *ν* entgegentreten, und somit geschähe es, dafs die ganze Bewegung, welehe der Strom durch die primären Pole *n* und *s* auf seiner ganzen Bahn erhalten hätte, wieder aufgehoben würde durch den entgegengesetzten Bewegungsantrieb, welchen die obwohl schwächeren, aber ungleich näheren secundären Pole *σ* und *ν* auf den kleinen Rest der Bahn ausüben.

Allerdings würden die angedeuteten Schlufsfolgerungen gerechtfertigt seyn, wenn man verlangte, dafs ein Weg für den *Stromleiter* sich zwischen *g* und *h* quer durch den Magneten hindurch öffnen müfste. Einen Weg für den *Strom* ist man aber im Stande auch ohne Durchbrechung des Magneten herzustellen, wenn man die Substanz des Magneten selbst auf eine kurze Strecke als Stromleiter benutzt Ingleichen ist es bequemer die Umkehr des Versuchs darzustellen, nämlich den Magneten unter Einflufs des feststehenden Leiters anstatt den Leiter unter Einflufs des feststehenden Magneten in Rotation zu versetzen.

1) *Note sur l'action mutuelle etc. p. 17 ff.*

Als Magneten bediente ich mich nun einer kreisförmigen Stahlscheibe, welche wie Fig. 12, Taf. IV andeutet innen concentrisch ausgeschnitten war, so dafs der übrig gebliebene Ring etwa $1\frac{1}{4}$ Zoll Breite hatte. Dieser Ring wurde in radialer Richtung derart magnetisirt, dafs alle Südpole nach dem Centrum, alle Nordpole nach der Peripherie sahen, und über der Mittellinie wurde eine concentrische Quecksilberrinne von Metalllack aufgekittet, so dafs auf ihrem Boden das Quecksilber den Stahl überall berührte.

Dieser Ring wurde nach Art von Fig. 13, Taf. IV über einen Kegel von starkem Papier gesteckt, in dessen Spitze eine Nähnadel eingekittet war. Das Ohr der letzteren diente dazu einen Faden aufzunehmen, mit dessen Hülfe die Magnetscheibe in horizontaler Richtung an irgend einen Draht der früher beschriebenen Vorrichtung aufgehängt wurde, nachdem der mittlere Antheil der axialen Leitung fortgenommen worden war. Das Näpfchen des unteren Theils jener Leitung wurde mit Quecksilber gefüllt, bis es über den Rand desselben hinwegstand, und die Magnetscheibe wurde in solche Höhe gebracht, dafs sie mit der Indifferenzzone die Quecksilberkuppe eben berührte. Nachdem endlich die auf der Scheibe angebrachte Rinne ebenfalls mit Quecksilber gefüllt worden war, wurde die herabreichende Spitze vom obersten Theil der axialen Leitung in das Quecksilber der Rinne eingetaucht.

Es war nur noch nöthig, einen kräftigen Strom durch die ganze Vorrichtung zu senden, und die beabsichtigte Rotation trat in dem bekannten von der Stromesrichtung abhängigen Sinne ein. Die axiale Leitung treibt nämlich die zu beiden Seiten von ihr liegenden Nord- und Südpole absolut genommen in demselben Sinne zur Bewegung an. Auf die abseits und diametral gegenüberliegenden polaren Radien wirkt sie allerdings im entgegengesetzten Sinne bewegend, aber das geschieht wegen der gröfseren Entfernung mit geringerer Kraft. so dafs der Sinn der Bewegung nur von den ersten hergeleitet zu werden braucht. Damit aber der rückkehrende Antheil des geschlossenen Ge-

wegen können um den Nordpol *n* eines Magneten, dessen Südpol *s* aufserhalb der Bahn liegt. Offenbar wird der Leiter sofort mit dem Eintritt des Stromes seine Stelle bei *g* verlassen, und im Kreise umherwandern bis er in *h* angekommen am Magnetstab selbst ein Hindernifs findet, welches die Vollendung und Wiederholung seines Kreislaufes unterbricht. Ampère [1]) meint nun, es sey das durch den Magneten dargebotene Hindernifs nicht blos ein mechanisches, sondern wesentlich auch ein dynamisches. Denn wäre es auch auf irgend eine Weise möglich, dafs der Strom den Magnetstab zwischen *g* und *h* durchsetzen könnte, wie in Fig. 11, Taf. IV, so würde, infolge der dadurch bewirkten Trennung des Magneten und der bekannten molecularen Anordnung der magnetischen Flüssigkeiten, der Strom jetzt nach derselben Richtung und in ungleich gröfserer Nähe einen Südpol *σ* vorfinden, nach welchen bisher der Nordpol *n* des Magneten lag. Ingleichen würde jetzt aufserhalb der Kreisbahn und sehr nahe an derselben der Nordpol *ν* entgegentreten, und somit geschähe es, dafs die ganze Bewegung, welche der Strom durch die primären Pole *n* und *s* auf seiner ganzen Bahn erhalten hätte, wieder aufgehoben würde durch den entgegengesetzten Bewegungsantrieb, welchen die obwohl schwächeren, aber ungleich näheren secundären Pole *σ* und *ν* auf den kleinen Rest der Bahn ausüben.

Allerdings würden die angedeuteten Schlufsfolgerungen gerechtfertigt seyn, wenn man verlangte, dafs ein Weg für den *Stromleiter* sich zwischen *g* und *h* quer durch den Magneten hindurch öffnen müfste. Einen Weg für den *Strom* ist man aber im Stande auch ohne Durchbrechung des Magneten herzustellen, wenn man die Substanz des Magneten selbst auf eine kurze Strecke als Stromleiter benutzt Ingleichen ist es bequemer die Umkehr des Versuchs darzustellen, nämlich den Magneten unter Einflufs des feststehenden Leiters anstatt den Leiter unter Einflufs des feststehenden Magneten in Rotation zu versetzen.

1) *Note sur l'action mutuelle etc. p.* 17 *ff.*

$$\frac{1}{n^2} = a + \frac{c}{\lambda^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wenn man die höheren Potenzen von $\frac{1}{\lambda}$ vernachlässigt.

Setzt man die der Fraunhofer'schen Linie $H$ entsprechenden Werthe $\lambda = 0{,}000396$ und $n = 1{,}546$ (für Crownglas) in Gleichung (1), so kommt

$$0{,}41839 = a + c \,.\, 6376900 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Setzt man dagegen die der Fraunhofer'schen Linie $B$ entsprechenden Werthe $\lambda = 0{,}00069$ und $n = 1{,}526$ in Gleichung (1), so kommt

$$0{,}42943 = a + c \,.\, 2100400 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Durch die Combination der Gleichungen (2) und (3) ergiebt sich

$$a = 0{,}43136$$
$$c = -\, 0{,}0000000023477.$$

Setzen wir diese Zahlenwerthe in Gleichung (1), so kommt

$$\frac{1}{n^2} = 0{,}43136 - \frac{0{,}0000000023477}{\lambda^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Es ist diefs die Cauchy'sche Formel für den speciellen Fall, dafs $n$ den Brechungsexponenten für Crownglas und $\lambda$ die entsprechende Wellenlänge in Luft bezeichnet. Für $\lambda = \infty$ folgt aus dieser Gleichung

$$\frac{1}{n^2} = 0{,}43136$$

oder

$$n = 1{,}517$$

und diefs ist der *kleinste Werth* des Brechungsexponenten, welcher nach der Cauchy'schen Formel für Crownglas möglich ist.

Während also der Brechungsexponent von 1,546 bis 1,526 abnimmt, wächst die Wellenlänge von 0,000396$^{mm}$ bis 0,00069$^{mm}$; wenn aber nun der Brechungsexponent weiter von 1,526 nur noch bis 1,517 abnimmt, soll die entsprechende Wellenlänge nach der Cauchy'schen Formel von 0,00069$^{mm}$ bis ins Unendliche wachsen, ein Resultat, welches an und für sich schon höchst unwahrscheinlich ist.

Für alle Werthe von $n$, welche kleiner sind als 1,517, also auch für den durch meine Versuche ermittelten Werth $n = 1,506$, giebt die Gleichung (4) *imaginäre* Werthe für $\lambda$. Während also nach Esselbach (Monatsberichte d. Berl. Acad. December 1855, S. 759) die Cauchy'sche Formel im ultravioletten Spectrum ziemlich ebensogut mit den Messungen stimmt, wie im sichtbaren, ist dieselbe mit einer so grofsen Ausdehnung des Spectrums über die rothe Gränze hinaus, wie dieselbe nach den Versuchen von Franz und mir in der That stattfindet, durchaus unvereinbar.

Bei der Entwickelung der Cauchy'schen Formel ist nur die Einwirkung der Aethertheilchen aufeinander in Betracht gezogen worden. Berücksichtigt man aber auch den Einflufs, welchen die an den Oscillationen nicht theilnehmenden ponderabeln Atome auf die Aetheratome ausüben, so erhält man aus der Cauchy'schen die Gleichung:

$$\frac{1}{n^2} = a + b\lambda^2 + \frac{c}{\lambda^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

welche Redtenbacher in seinem Dynamidensystem (Gleichung 50 auf Seite 136) entwickelt. (Zu derselben Gleichung ist, brieflichen Mittheilungen zufolge, auch Holtzmann, unabhängig von Redtenbacher und auf anderem Wege gelangt.)

Diese Redtenbacher'sche Formel, welche sich innerhalb des sichtbaren Spectrums sehr gut den Beobachtungen anschliefst, steht nun auch mit meinen Beobachtungen nicht mehr in Widerspruch; sie giebt keinen Gränzwerth für $n$, wie diefs bei der Cauchy'schen Formel der Fall ist.

Setzen wir in Gleichung (5) die oben angegebenen Werthe von $n$ und $\lambda$, welche der Fraunhofer'schen Linie $H$ entsprechen, so kommt

$$0,41839 = a + b \,.\, 0,000000157 + c \,.\, 6376900 \quad . \quad (6)$$

Werden für $n$ und $\lambda$ die dem Fraunhofer'schen Streifen $F$ entsprechenden Werthe, nämlich $n = 1,536$ und $\lambda = 0,000485$ in Gleichung (5) gesetzt, so erhält man

$$0,423855 = a + b \,.\, 0,0000002353 + c \,.\, 4251250 \,. \quad (7)$$

Substituirt man endlich für $n$ und $\lambda$ die oben angegebenen, dem Streifen $B$ entsprechenden Werthe in Gleichung (5), so ergiebt sich

$$0{,}429428 = a + b \,.\, 0{,}0000004686 + c \,.\, 2100400 \quad . \quad (8)$$

Die Zahlenwerthe der Coëfficienten $a$, $b$ und $c$ ergeben sich durch Combination der Gleichungen (6), (7) und (8) und zwar ist

$$a = 0{,}43464$$
$$b = 268{,}2$$
$$c = -\,0{,}000000002555.$$

Die Gleichung (5) wird also, wenn $\lambda$ die in Millimetern ausgedrückte Wellenlänge in Luft und $n$ den entsprechenden Brechungsexponenten für Crownglas bezeichnet

$$\frac{1}{n^2} = 0{,}43464 + 268{,}2\,\lambda^2 - \frac{0{,}000000002555}{\lambda^2} \quad . \quad . \quad (9)$$

Setzt man in diese Gleichung den aus meinen Beobachtungen abgeleiteten Brechungsexponenten 1,506 der äufsersten dunklen Wärmestrahlen, so ergiebt sich für die Wellenlänge derselben

$$\lambda = 0{,}0018^{mm},$$

ein Werth, welcher freilich mehr als doppelt so grofs ist als derjenige, zu welchem ich in meinem Aufsatz über die thermischen Wirkungen des Spectrums gelangt bin. Diese Differenz kann aber nicht auffallend seyn, wenn man bedenkt, wie unsicher die Anwendung empirischer Formeln wird, wenn man sie, wie dort geschah, weit über die Gränzen hinaus anwendet, für welche ihre Coëfficienten bestimmt wurden. Jedenfalls ist der Werth $\lambda = 0{,}0018$ der Wahrheit weit näher als derjenige, welchen ich früher aus der rein empirischen Formel entwickelt habe.

Da die Wellenlänge für die äufsersten fluorescirenden Strahlen $0{,}0003^{mm}$ ist, so sind die Wellenlängen für die nächst niederen Octaven dieser allerbrechbarsten Strahlen

$0{,}0006^{mm}$
0,0012
0,0024
0,0048.

Nehmen wir also den nach der Redtenbacher'schen Dispersionsformel berechneten Werth $\lambda = 0,0048$ für die Wellenlänge der äufsersten dunklen Wärmestrahlen, so umfafst demnach das ganze Sonnenspectrum vier ganze Octaven, von denen nicht ganz eine auf das sichtbare Spectrum kommt.

---

## IV. *Untersuchungen über Elektromagnetismus; von Dr. J. Müller in Freiburg.*

Nachdem durch v. Feilitzsch die Vertheilung des Magnetismus im *Querschnitt* der Elektromagneten untersucht worden war und er gefunden hatte, dafs die Magnetisirung in die Eisenstäbe gleichsam von Aufsen nach Innen eindringt, also bei schwachen magnetisirenden Kräften die äufseren Schichten bereits magnetisch sind, während der Kern noch unmagnetisch ist, schien es mir wichtig, auch zu untersuchen, welches die Vertheilung des Magnetismus in der Richtung der Axe eines Elektromagneten sey.

Aus theoretischen Gründen scheint es wahrscheinlich, dafs die Elektromagnete in der Mitte ihrer Längsrichtung vollständiger magnetisirt sind, als an den Enden, oder mit anderen Worten, dafs die Magnetisirung in der Mitte am stärksten ist und von da nach den beiden Enden hin abnimmt.

Denken wir uns einen geraden Eisenstab, auf welchen zwei Magnetisirungsspiralen so aufgeschoben sind, wie Fig. 14 Taf. IV andeutet, dafs nämlich zwischen den beiden Spiralen ein Stück des Stabes frei bleibt, welches ungefähr doppelt so lang ist, als die zu beiden Seiten aus den Hülsen frei hervorragenden Enden des Stabes, so ist klar, dafs die durchströmte Spirale I auf den Punkt *c* eben so stark magnetisirend wirkt, wie auf den Punkt *a*. Wenn aber die

Spirale 2 in gleicher Richtung durchströmt wird, wie die Spirale 1, so werden sich in *c* die Effecte der beiden Spiralen summiren, in *c* also eine stärkere Magnetisirung erfolgen müssen, als in *a* und *b*. In weit höherem Grade aber wird diefs der Fall seyn müssen, wenn auch der Zwischenraum zwischen *a* und *b* noch mit Drahtwindungen überdeckt ist, welche mit 1 und 2 in gleicher Richtung durchströmt werden.

Es war meine Absicht, diese Schlufsfolgerungen durch Versuche zu prüfen und die Vertheilung des Magnetismus in der Längenaxe der Elektromagnete durch eine umfassendere Versuchsreihe zu ermitteln. Da ich aber fürchte, so bald keine Zeit zur Ausführung dieses Planes finden zu können, so will ich nicht zögern, einige hierher gehörige, vorläufige Versuche zu veröffentlichen.

An einem hufeisenförmig gebogenen Elektromagneten, welcher Fig. 15 Taf. IV in $\frac{1}{6}$ der natürlichen Gröfse dargestellt ist, war die Mitte des Bogens bei *g* ausgeschnitten und durch ein Messingstück ersetzt worden, so dafs sich der Magnetismus des einen Eisenkernes nicht über *g* auf den andern ausbreiten konnte. Dieser Elektromagnet wurde nun in der Weise an einem Stativ befestigt, wie Fig. 271 im zweiten Theil meines Lehrbuchs der Physik (5. Aufl. S. 287) zeigt. Der obere Theil dieses Elektromagneten war nun auf beiden Seiten, d. h. vorn und hinten etwas flach gefeilt, damit man hier durch beiderseits angelegte Eisenplatten eine Eisenverbindung zwischen beiden Schenkeln herstellen und nach Belieben wieder unterbrechen konnte. An die Pole dieses Elektromagneten wurde nun entweder ein gewöhnlicher eiserner Anker, oder statt dessen ein ganz gleichgeformter Anker angesetzt, an welchem, wie Fig. 15 Taf. IV zeigt, der mittlere Theil von Messing war, so dafs, wenn dieser Anker an die Pole angesetzt war, keine Fortpflanzung des Magnetismus von einem Pol durch den Anker zum andern Pol stattfinden konnte.

Die auf die beiden Schenkel aufgeschobenen Magnetisirungsspiralen waren so durchströmt, dafs der eine der

beiden Pole $d$ und $f$ ein Nordpol, der andere ein Südpol wurde.

Als Elektromotor diente ein schwach geladener Bunsen'scher Becher; die Stromstärke wurde durch Einschaltung von Widerständen regulirt.

Es wurde nun für die verschiedenen in der folgenden Tabelle notirten, durch Ablenkung der Tangentenbussole gemessenen Stromstärken die Tragkraft des Elektromagneten bestimmt, und zwar einmal für den ganz eisernen Anker ($A$) und dann für den durch Messing unterbrochenen Anker ($B$), während oben entweder keine Eisenverbindung zwischen den beiden Schenkeln stattfand, oder während dieselbe durch Anlegen von Eisenplatten hergestellt worden war. Die folgende Tabelle giebt die Resultate einer solchen Versuchsreihe:

| | | Stromstärke. | 4,25° | 6,75°. | 10°. | 19°. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1) | Anker $B$ | oben offen | 1 Pfd. | $3\frac{1}{2}$ Pfd. | $5\frac{1}{2}$ Pfd. | 15 Pfd. |
| 2) | | oben geschlossen | $3\frac{1}{2}$ » | 7 » | 12 » | 16 » |
| 3) | Anker $A$ | oben offen | $6\frac{1}{2}$ » | 11 » | $14\frac{1}{2}$ » | $19\frac{1}{2}$ » |
| 4) | | oben geschlossen | 14 » | 17 » | 19 » | 20 » |

Bei dem Arrangement No. 1 (Anker $B$, oben offen) wird die Summe zweier magnetisch vollkommen getrennter Elektromagnete gemessen. Auf das Schema Fig. 14 Taf. IV reducirt, geben uns diese Tragkräfte gleichsam ein Maafs für die Stärke des Magnetismus in den Polen $a$ und $b$ für den Fall, dafs bei $c$ eine Unterbrechung des Eisenstabes angebracht ist.

Bei der Anordnung No. 2 (Anker $B$, oben geschlossen) sind die bei No. 1 getrennten Elektromagnete durch die Eisenverbindung bei $c$ gleichsam in einen einzigen verwandelt. Durch die Eisenverbindung bei $c$ wirkt jeder der beiden Schenkel verstärkend auf den Magnetismus des andern, weshalb denn auch die Summe der Tragkräfte der beiden Pole $d$ und $f$ gröfser ist, als unter sonst gleichen Umständen bei dem Arrangement No. 1. Auf das Schema Fig. 14 Taf. IV

bezogen, geben uns die Tragkräfte unter No. 2 ein Maafs für den Magnetismus der freien Enden *a* und *b* für den Fall, dafs bei *c* keine Unterbrechung des Eisenstabes stattfindet.

Beim Arrangement No. 3 ist der bisher verwendete, durch Messing unterbrochene Anker durch einen ganz eisernen ersetzt und die Eisenverbindung bei *g* ist wiederum aufgehoben. Nun repräsentirt uns der ganz eiserne Anker das der Stelle *c*, Fig. 14 Taf. IV, entsprechende Mittelstück des Elektromagneten, während bei *g* die beiden freien Pole desselben sind. Dafs die Tragkräfte unter No. 3 sämmtlich gröfser sind, als bei gleicher Stromstärke die Tragkräfte unter No. 2, ist also ein experimenteller Beweis, dafs die Magnetisirung in der Mitte eines Elektromagneten stärker ist, als an den freien Enden.

Da man für die Anordnung No. 2 bei gleicher Stromstärke eine stärkere Magnetisirung erlangt, als für die Anordnung No. 1, so mufs man durch die Anordnung No. 4 auch einen stärkeren Magnetismus erzielen, als durch No. 3, was der Versuch auch vollständig bestätigt.

Die Herstellung einer Eisenverbindung zwischen den beiden Schenkeln des Elektromagneten, Fig. 15 Taf. IV, hat einen um so bedeutenderen Einflufs auf die Magnetisirung, je geringer die Stromstärke ist. Als der Strom nur 4,25° Ablenkung an der Tangentenbussole hervorbrachte, gab die Anordnung No. 4 eine 14 Mall stärkere Tragkraft, als die Anordnung No. 1. Als dagegen der kräftige Strom, welcher 19° Ablenkung an der Tangentenbussole bewirkte, ohnehin schon eine kräftige Magnetisirung der Eisenstäbe bewirkte, war die Tragkraft für die Anordnung No. 4 nur 1¼ Mal gröfser, als für No. 1.

Freiburg, den 8. November 1858.

## V. *Ueber die Anzahl der Meteoriten und Betrachtungen über ihre Rolle im Weltgebäude; vom Freiherrn von Reichenbach.*

### VII.

Wenn man da oder dort mit den Leuten auf die Meteoriten zu sprechen kommt, so hört man fast überall, wie sie das Ding als Curiosum betrachten, das so selten, wie ein Komet, in Jahrzehnten irgend einmal in einem Lande zum Vorschein komme, ohne weiter viel Bedeutung zu haben. Das vernimmt man nicht blofs von Schreibstubenleuten, sondern oft genug selbst von solchen, die einen naturwissenschaftlichen Katheder inne haben. Es möchte sich daher der Mühe vielleicht lohnen, mit einigen Zeilen zu prüfen, wie es sich damit verhalten möge, *welche extensive Bedeutung die ganze Erscheinung der Meteoriten* habe oder nicht.

Die gröfste Vereinigung von solchen steinernen Gästen ist wohl die Kaiserliche in Wien, die nunmehr 136 verschiedene Meteoriten besitzt. Meine Sammlung steht ihr jetzt noch um 18 Steinfälle (sogenannte Localitäten) nach. Unter meinen Localitäten möchten etwa 20 sich befinden, welche die kaiserliche Sammlung nicht hat; wir besitzen also zusammen in Wien die Repräsentanten von 156 Meteoritenfällen.

Unter diesen befindet sich jedoch eine Anzahl, welche nicht bei ihrem Niederfallen beobachtet worden, sondern die man auf dem Erdboden gefunden oder ausgegraben hat; diefs sind namentlich Elbogen, Caille, Tazewell, Karthago, Caryfort, Seeläsgen, Arva, Lenarto, Bemdego, Durango, Löwenflufs, Zacatecas, alle Toluca, Bohumiliz, Hainholz, Mainz, Misteka, Tucuman, Schwetz, Ashville, Atacama, Pallas, Bitburg, Burlington, Guildord, Cap, Clair-

borne, Cocke County, Lokport, Madoc, Red River, Putnam, Kentucky, Santa Rosa, Rasgata, Ruff, Senegal, Sevier und einige andere mir unbekannt gebliebene. Wir haben also hier 39, zufällig auf dem Boden gefundene, beim Niederfallen *nicht* beobachtete Meteoriten. Dazu kommen noch einige in frühern Zeiten gefallene, die ich aus der Periode meiner Berechnung ihres zu weiten Zeitabstandes wegen ausschliefsen mufs, nämlich Ensisheim von 1492, Agram von 1751, Tabor und Liponas von 1753, Lucé und Mauerkirchen von 1768, und Sigena von 1773, also 7 Aërolithen. Diefs giebt zusammen 46 Fälle. Diese müssen wir von obigen 145 abziehen und behalten somit ziemlich genau 100 wirklich beobachtete Meteorsteinfälle übrig, welche in beiden jetzt in Wien befindlichen Sammlungen vertreten sind. Man kann ohne Bedenken annehmen, dafs diese etwa von zwei Drittheilen aller wahrgenommenen und bekannt gewordenen Luftsteinfällen Exemplare aufzuweisen vermögen. Es dürften folglich bisjetzt etwa 150 Steinregen überhaupt wirklich beobachtet worden seyn.

Von den gelehrten Körperschaften anerkannt wurden sie erst im Jahre 1803 und 1808, als die Steinfälle von L'Aigle in Frankreich, Stannern in Deutschland und früher von Yorkshire in England sich zutrugen und durch wissenschaftliche Commissionen an Ort und Stelle untersucht, bewährt und die Thatsache der Steinregen festgestellt wurde Von da an bis heute haben wir jetzt gerade ein halbes Jahrhundert.

Im Anfange wurden noch nicht viele Fälle beobachtet; erst beiläufig von dem Jahre 1820 an wurde die Aufmerksamkeit allgemeiner und namentlich durch den verdienstvollen und unermüdlichen Chladni darauf gerichtet. Gehen wir jedoch zurück bis auf das Jahr 1783 und nehmen wir an, dafs es ungefähr 75 Jahre her seyen, seit welchen die Steinfälle unter den europäischen Völkern etwas bekannter geworden und deren Eintreffen einigermafsen beobachtet worden ist. Vertheilen wir nun die beobachteten 150 Aërolithen über diese 75 Jahre, so ergiebt sich, dafs jedes

Jahr zwei Meteoritenfälle sich zugetragen haben müssen, also in je 182 Tagen Einer gefallen ist.

Mit diesem Ergebnisse trifft auch die Berechnung von Greg zusammen, der in einer Abhandlung im *Philosophical Magazine* für November und December 1854 eine Liste aller bekannt gewordenen Meteoritenfälle liefert. Er giebt von 1800 bis 1854, also in den letzten 54 Jahren, 115 Meteoritenfälle an, folglich jährlich ebenfalls nahezu deren zwei.

Allein das ist bei weitem noch nicht die Anzahl der vorgekommenen Steinregen. Denn lange nicht alle niedergegangenen Meteore sind beobachtet worden. Erstens besteht die Hälfte unserer Zeit aus der Nacht und alles, was während dieser vom Himmel stürzt, fällt irgendwohin, und schlägt sich meist in den Erdboden ein, wo es Niemand sieht und folglich Niemand findet. Aus diesem einzigen Grunde folgt, dafs jährlich nicht zwei, sondern wenigstens vier Fälle stattfinden müssen.

Jedoch auch von denen, die man am hellen Tage am Himmel ziehen sieht oder donnern hört, ja selbst im Niederfallen gewahrt, werden die meisten nicht gefunden. Erst vor wenigen Tagen sah ein versammeltes Heerlager bei Neunkirchen und Terniz, unweit Wiener-Neustadt, ein solches Meteor leuchtend über sich wegziehen, hörte Donner und Knall, und gewahrte, wie es in der Nachbarschaft zersprang und niederfiel. 30- oder 40,000 Mann Soldaten waren Zeugen davon und doch hat Niemand den Meteorstein aufgefunden, der dort zur Erde kam, ungeachtet man darnach suchte. Gewifs wird nicht der dritte Theil der Steine, deren Erscheinung man beobachtet, wirklich aufgefunden, und somit müssen statt vier, mindestens zwölf Steinfälle jährlich stattfinden, wahrscheinlich mehr, ich will jedoch hierbei stehen bleiben.

Nun bestehen aber drei Viertheile der Erdoberfläche aus Meer, und von allen Meteoriten, welche in dieses fallen, wird kein einziger aufgehoben, sie gehen spurlos verloren. Viermal so viel Luftsteine müssen aus diesem Grunde niedergehen, als wir habhaft zu werden vermögen, also

48 Fälle müssen jährlich über Land und Meer stattfinden.

Da jedoch bei weitem nicht alle Meteoriten beobachtet werden, auch bei Tage nicht, namentlich alle diejenigen nicht, welche nicht zerplatzen und folglich kein Getöse machen, und weil eine Menge davon in Wäldern, Haiden, Gebirgen oder in Gegenden niederfällt, wo gerade keine Leute anwesend oder für die Beobachtung zureichend aufmerksam sind, so ist es klar, dafs zahlreiche Aërolithenfälle vorkommen, die ganz und gar nicht wahrgenommen werden und von denen kein Mensch irgend etwas erfährt. Man bedenke nur, dafs auf dem ungeheuren Raume von Schweden, Dänemark und Norwegen noch nicht ein einziger Meteorit gefunden oder auch nur beobachtet worden ist[1]), ebenso dafs ganz Portugal, Sicilien noch keinen geliefert hat. Sicherlich beträgt diefs die Hälfte der vorkommenden Fälle: damit erhöht sich ihre Anzahl von 48 mindestens auf 96.

Nun aber kommen wir erst zu dem gewichtigsten Factor. Wir erlangen ja nicht die Aërolithen vom ganzen Festlande unseres ganzen Planeten, sondern nur von einigen Culturländern, von Deutschland, Frankreich, England u. s. w.; alles andere, was in Asien, Neuholland, Afrika und Amerika niederfällt, ist für uns fast verloren. Es fragt sich also, der wievielte Theil des trocknen Erdbodens es sey, von welchem wir Meteoriten bekommen.

Die Erdoberfläche beträgt beiläufig $9\frac{1}{4}$ Millionen geographische Quadratmeilen und der trockene Antheil davon $2\frac{1}{2}$ Millionen. Nun nimmt an Flächenraum ein:

| | |
|---|---|
| Frankreich . . . . . . . . . | 10,000 Quadratmeil. |
| Deutschland . . . . . . . . . | 12,000 » |
| Grofsbrittannien und Irland . . . | 8,000 » |
| dazu kommen einige Antheile von Ungarn, etwas von Italien und Spanien, und europäisch Rufsland, von Cap der guten Hoffnung, von | |
| Latus | 30,000 Quadratmeil. |

[1]) ...s ist nicht strenge richtig; siehe diese Ann. Bd. 96, S. 341. *P.*

Transport 30,000 Quadratmeil.

Amerika, von Ostindien, wo überall hie und da ein einzelner Meteorit beobachtet worden ist; die Bruchtheile von allen diesen mögen zusammen in Anschlag gebracht werden mit . . . . . 20,000 »

Zusammen 50,000 Quadratmeil.

Diefs ist nun derjenige Antheil an der Landoberfläche des Erdballs, von welchem uns bisjetzt Meteoriten geliefert worden sind. Theilt man nun diese Zahl in die der trockenen Erdfläche von 2,333,000, so ergiebt sich, dafs wir nur vom 47sten Antheile derselben Meteoriten erhalten haben. Wir haben also die Zahl 96 mit 47 zu vervielfachen, und gelangen somit auf 4500 jährliche Steinregen auf dem Erdballe.

Theilen wir nun diese Zahl mit den 365 Tagen des Jahres, so bekommen wir für jeden Tag desselben 12 Meteoritenfälle.

Und es ergiebt sich, dafs auf beiläufig 770,000 Quadratmeilen, d. h. auf den zwölften Theil der Erdoberfläche, täglich durchschnittlich Ein Aërolith vom Himmel fällt.

Man sieht aus diesem Ergebnisse, dafs die Meteoriten häufig genug vorkommen, um eine Erscheinung auszumachen, die uns nicht gar so weit abliegt; 12 Meteoriten täglich, 4500 jährlich, worunter man Stücke kennt, die Hunderte von Centnern wiegen, sind nicht mehr eine ganz geringfügige Sache. Ich glaube, dafs ich noch unter der Wahrheit bleibe, wenn ich einen Aërolithenregen in den andern auf einen Zentner Gewicht anschlage; diefs angenommen, so würde die Erde einen jährlichen Zuwachs von 4500 Centnern erhalten. Diefs betrüge in einem Jahrtausend 4½ Millionen Centner. Nehmen wir nun vom Alter der Erde nur eine Million Jahre, was für kosmische Zeiten doch nur eine Kleinigkeit ist, so hätte der Erdball in diesem Zeitraume einen Zuwachs von vier bis fünf tausend Millionen Zentnern erhalten. Es kann aber auch noch

Millionen Jahre so fortgehen, und unser Planet kann so aus unabsehbaren vergangenen und unendlichen kommenden Zeiten allmählich zu einem Zuwachse von einer Billion Zentnern gelangen. — Wird das dann immer so fort und fort gleichgültig, wird es ohne Wirkung auf das Gleichgewicht, die Planetenstellung und den Lauf der Erde bleiben? Das ist denn doch, auch ohne erst dieſsfalls den Rechenstab anzulegen, nicht eben glaublich, und wir sehen, daſs die geringfügig scheinenden Meteoriten am Ende die Weltstellung unseres Wohnsitzes anzutasten und noch unberechnete Eingriffe in seinen Haushalt zu machen drohen. Freilich zeigt die Rechnung, daſs der Erdball ein Gewicht von 100,000 Trillionen Centnern hat; doch der Tropfen höhlt den Stein aus.

Auch *den Mond* dürfen wir dabei nicht übersehen. Wir haben zwar noch keine fremden Körper auf seiner Oberfläche ankommen sehen; aber so gewiſs Meteoriten auf der unserigen ankommen, so sicher fallen sie auch auf die seinige, und was der Erde in dieser Hinsicht zu prognostiziren ist, findet auch auf den Mond seine Anwendung. Und wenn wir die entlegenen Himmelskörper, die oberen und unteren Planeten, nicht auſser acht lassen, und mit groſser Wahrscheinlichkeit annehmen wollen, daſs auch sie mit Meteoriten beschüttet werden, so gerathen wir unmittelbar vor den Asteroidenring, der nicht viel anderes als ein Meteoritenkranz seyn wird, dem die Vereinigung seiner Theile noch abgeht.

Auf der anderen Seite liegt hier die Frage nahe, was denn die Erde jetzt wäre, wenn niemals ein Luftstein darauf gefallen seyn würde? Wie viele Millionen Jahre geht das schon so fort? Ging es vielleicht immer so? Geht es vielleicht zurück ganz bis zum Ursprung der Erde? Hat vielleicht die Erde und jeder andere Planet angefangen mit der ersten Vereinigung zweier Meteoriten, dann dreier, vierer, hunderter, hunderttausender? ist vielleicht die ganze Erde, ist vielleicht jeder Planet nichts anderes als eine allmähliche Anhäufung von Millionen kleiner und gröſserer Meteoriten? Gab es im Anfange vielleicht mehr und grö-

ſsere Meteoriten und sind vielleicht die kleinen, welche heute uns heimsuchen, die Ueberbleibsel, die Brosamen von dem, was unser einst reich besetztes Sonnensystem erfüllte? Giebt es vielleicht Meteoriten mit Wasser?

Das kann man freilich so recht nicht wissen. Aber so viel ist sicher, daſs wenn auch nicht alles davon wirklich ist, denn doch ein aliquoter Theil davon innerhalb der Gränzen der erfahrungsmäſsigen Wahrheit liegt, auf festen Thatsachen ruht und deswegen nicht übergangen werden darf.

Auch die geologischen Zustände der Erde stellen sich damit nicht eben in Widerspruch. Wir finden zwar die neptunische Oberfläche auf ihr, unsere Flötzgebirge in keinerlei Uebereinstimmung mit den Beschaffenheiten der Meteoriten, was jene als spätere Gebilde das Wassers auch nicht seyn können; allein es wird sich doch fragen, ob bei genaueren Nachsuchungen keine hieher bezüglichen Thatsachen auf der Erdoberfläche vorfindlich seyen. Ich habe schon in einer vorangegangenen Abhandlung darauf aufmerksam gemacht, daſs in Liberia ein Bergwerk auf gediegenen Eisen umgeht, das allen Schilderungen nach in seine Bergart so eingesprengt ist, daſs man es für nichts anderes, als für ein meteoritisches Vorkommen halten kann. Ebenso soll am oberen Senegal dem Vernehmen nach eine Reihe kleiner Hügel sich befinden, die ganz aus dem Gediegeneisen bestehen, welches wir von dort für unsere Sammlungen erhalten haben, und das ganz wohl charakterisirtes Meteoreisen ist. Am Fischflusse nördlich vom Cap der guten Hoffnung hat Capitain Alexander Eisenmassen in groſser Menge über einen ganzen Landstrich zerstreut vorgefunden, die offenbar alle von einem einzigen Falle herrührten. Aehnlich verhält es sich mit den vielen Eisenmassen aus dem Tolucathale, denen von Otumpa oder Tucuman, von Durango, Zacatecas, Bemdego bei Bahia und anderen mehr. Das alles giebt zwar Massen, die tausende von Zentnern betragen, aber noch nicht wesentlich in die Geognosie eingreifen.

Anders verhält es sich mit gewissen noch einigermafsen räthselhaften Gesteinen, die wir bisher zu den plutonischen zählen zu sollen glauben. Hieher gehören vor allem andern manche *Dolerite*, z. B. der vom Meifsner in Hessen, der dort einen vereinzelten Berg ausmacht, wie die Berichte angeben. Stellenweise hat er so viel Aehnlichkeit des äufseren Ansehens mit manchen Meteorsteinen, dafs man beide beinahe verwechseln könnte, und dafs Kenneraugen dazu gehören, um nicht getäuscht zu werden. Feldspath, Augit und Magneteisen sind die vorwaltenden Bestandtheile; es findet sich aber auch Olivin, Schwefelkies und Eisenglimmer darin fein zertheilt. Und während die hauptsächlichsten Bestandtheile des Dolerits fast alle in den Meteoriten vorkommen; so besitzen umgekehrt die Meteoriten nur wenige, die nicht auch in den Doleriten vorkämen, wenigstens gewifs, zum Geschlechte der Feldspäthe zählend, ihnen ganz nahe liegen; wesentlich nimmt nur das Gediegeneisen hierbei eine Ausnahmsstellung ein. Wir haben aber auch Meteoriten ohne Gediegeneisen, Stannern, Juvenas, Alais, Bishopville u. s. w. Der Dolerit liegt bald auf Glimmerschiefer, bald auf Alpenkalk, bald auf rothem Sandsteine, bald auf Basalt, auf Wacke; er hat also keine Regel und reiht sich nirgends in die Altersfolge der Formationen ein; er ist ein sporadischer Findling. In dieser Verlegenheit hat man ihn den basaltischen Gebirgen beigezählt und unter dem Namen Dolerit ziemlich verschiedenartige Felsarten zusammengefafst. Schwerlich sind sie alle von gleichartigem Herkommen, und es wird einer genauen Prüfung und Vergleichung bedürfen, um zu erfahren, ob nicht manche davon nichts geringeres als grofse Meteoriten seyen und nur als solche jetzt Theil an der Zusammensetzung des Erdballs nehmen. Ihr schroffes isolirtes Auftreten trägt noch dazu bei, sie verdächtig zu machen, und es wird längerer genauerer Untersuchungen bedürfen, um über die Dolerite vom gegenwärtigen Gesichtspunkte aus Sicherheit zu erlangen.

Da wir auf der Erdoberfläche nicht tiefer dringen können,

als bis zum Granite und Gneise und diese Felsarten, wie wir nun wissen, von nicht sehr altem Herkommen sind, wir es aber hier nicht mit der später entstandenen Kruste, sondern mit den Kernmassen unseres Planeten zu thun haben; so bleibt uns nur noch der Ausweg, bei den Vulkanen, beim Basalte und den Laven anzufragen über das, was gröfsere Tiefe verbirgt. Da ist es denn gewifs auffallend, dafs die Mineralspecies, welche wir in den Meteoriten gewahren, zumeist in den vulkanischen und plutonischen Gesteinen sich wiederfinden und damit beide in eine gewisse Nähe gerathen, deren Zusammenhang wir noch nicht verstehen. So finden wir beiderseits Augite, Feldspäthe, Hornblenden, Olivine, Schwefeleisen, Magneteisen, Labrador, Oligoklas, Anorthit u. s. w. als Hauptbestandtheile. Es müssen also da unten tief unter den Vulkanen Gesteinmassen vorhanden seyn, die den nähern Bestandtheilen nach fast ganz übereinstimmen mit unseren Meteoriten und die in hohem Grade Verdacht erregen müssen, dafs das Innere unserer Erde entweder selbst die mineralogische Constitution eines Meteoriten habe, oder aber, wie nicht ganz unwahrscheinlich, ganz und gar aus einem Aggregate von Meteoriten überhaupt bestehe.

Wollen wir einen Blick auf die Reihenfolge der *Gebirgsformationen* werfen, aus welchen die uns zugängliche Rinde der Erde besteht; so finden wir namentlich im Flötzgebirge eine mehrmalige Wiederholung von Gesteinarten, von kohlensaurem Kalk, von Sandsteinen, von Thonlagern, von Trümmergesteinen und zwischen ihnen grofse Kohlenablagerungen, welche Ueberreste vorangegangener lebendig gewesener organisirter Wesen sind. Wir erkennen, dafs alle diese Gebilde den jetzt lebenden nach Grundkräften ganz gleich, nach Formen aber, in denen diese Kräfte sich ausgeprägt haben, durchaus verschieden von der jetzt lebenden organischen Welt sind. Es hat also Lebwelten gegeben, die untergegangen sind, und diese Untergänge haben sich öfters wiederholt. Schlamm und Schutt haben sich über jene gestürzt und sie begraben. Fragen wir nun nach

den Ursachen dieser Katastrophen, so wissen wir keine anzugeben; wir stehen vor den ungeheuren Thatsachen, ohne ihre Entstehung zu begreifen, und suchen nach Erklärungen in den Störungen, welche die Gestirne bei möglichen Näherungen auf einander ausüben, und durch welche das Gleichgewicht der Meere aufgehoben werden könnte. Zu solchen Muthmafsungen können wir gewifs mit Recht noch die Meteoriten fügen. Wenn grofse meteoritische Massen sich mit der Erde vereinigt haben, so mufsten sie nach bekannten Gesetzen nothwendig erst über die Erde einige Male rundherum laufen, zerschellen und dabei Störungen auf der Erdoberfläche verursachen, welche die Meere aus der Gleichgewichtslage brachten. Unermefsliche Ueberschwemmungen mit allen ihren Zerrüttungen sind dann die unausbleiblichen Folgen davon. Diefs beansprucht keine andere Bedeutung, als die einer Möglichkeit, darf aber doch aus ihrer Waagschale nicht ausgelassen werden, weil sie nicht weit abliegt. Die geologischen Katastrophen sind einmal da, und die Meteoriten sind auch da; so wie einer von bedeutender Gröfse auftritt, so *müssen* solche Umwälzungen auf der Erdoberfläche die unausbleibliche Folge seyn.

Hieher gehört weiter der *chemische Bestand* der Vergleichungsobjecte. Auffallenderes giebt es doch kaum etwas, als dafs einige hundert Analysen, die meisten von unsern ausgezeichnetsten Scheidekünstlern ausgeführt, in keinem einzigen Meteoriten irgend einen Grundstoff aufgefunden haben, der nicht auf unserer Erde schon vorräthig wäre. Kein Meteorit hat aus des Himmels Höhen uns irgend etwas neues, irgend ein Metall oder sonst ein unbekanntes Ding mitgebracht; alles ist schon da und reichlich da. Wir sind also einander auf keine Weise fremd, die Meteoriten und die Erde; wir sind sichtlich Geschwister und kommen von derselben Mutter.

Die *zunehmende Wärme*, welche die Erde nach innen hin zeigt, die Destillationsproducte, welche sie uns an brennbaren Oelen und strömenden Gasen liefert, die heifsen Sprudelquellen, welche aus der Teufe aufsteigen, die vulkani-

schen Feuer endlich sind damit allerdings noch nicht erklärt. Allein wir haben ja an den Meteoriten ein Analogon in den Feuer- und Lichterscheinungen, mit welchen sie der Erde sich nähern, in der Hitze, mit welcher sie auf dem Boden ankommen, und in der durchweg geschmolzenen Oberfläche, deren schwarzer Ueberzug den vollständigen Repräsentanten der Lava ausmacht. Die Licht- und Feuererscheinungen, welche Biot bis auf eine Höhe von 60 Meilen über dem Erdboden schon wahrnehmbar angiebt, in einer Höhe, wo die atmosphärische Luft wohl nicht den Grund dazu abzugeben vermag, sind bis jetzt noch nicht besser erklärt als die Feuer unserer Vulkane mit der feuerflüssigen Schicht unter unseren Füfsen, und für die einen wie für die andern helfen wir uns mit Hypothesen. Aber so viel ist gewifs, dafs beide, Erde und Meteoriten, durch Feuererscheinungen durchgingen und durchgehen, die von der höchsten Hitze begleitet sind und Schmelzungen der streng flüssigsten Substanzen auf ihnen erzeugen. Die feurige Schicht unter der nassen Erdkruste und die Schlackenrinden der Meteoriten sind ganz und gar ähnlich; erstere braucht Jahrtausende zu ihrer allmählichen Abkühlung, letztere sind in etlichen Stunden kalt.

Nehmen wir noch das *specifische Gewicht* in Anspruch. Das des Gesammtballs beträgt bekanntlich 5,4, das der reinen Steinmeteoriten beträgt nach Hrn. Rumler bei Alais 1,70, bei Capland 2,69, bei Stannern 3,17, bei L'Aigle 3,39, bei Blansko 3,70, bei Madoc 3,72, bei Hainholz 4,61, bei Pallas 6,48. Bei den vielen Eisenmassen zwischen 6,82 und 7,90. Ich habe 128 Wägungen von Hrn. Rumler zusammengezählt und die Summe der specifischen Gewichte durch diese Zahl getheilt; auf diesem Wege bekam ich für das durchschnittliche specifische Gewicht aller Meteoriten, welche die kaiserliche Sammlung in Wien besitzt, Steine und Eisenmassen, die Zahl 5, kam also damit ganz nahe heran an das des Erdballs. Also auch hierin finden wir Gründe der Aehnlichkeit zwischen Erdball und Meteoriten; ihre specifischen Gewichte sind so viel wie gleich.

Auch nach ihrer Verschiedenheit unter einander lassen sich die Meteoriten mit den Planeten parallelisiren. Einmal nach der *Gröſse*, die vom Jupiter bis zum kleinsten Asteroiden eben so verschieden ist, als von den Eisenhügeln am Senegal bis zu einem Aërolithen von Siena: das andere Mal nach dem *Stoffbestande*. Wir haben angenommen, daſs das specifische Gewicht der Planeten vom Neptun bis zum schweren Merkur weit von einander absteht und sind dadurch berechtigt, auf eine stoffige Zusammensetzung von sehr verschiedener Art oder Proportion zu schlieſsen. Die Meteoriten wechseln im specifischen Gewichte von 1,70 bis fast 8, und wenn wir die Meteoriten von Alais und von Stannern vergleichen mit denen von Elbogen, Cap und Charlotte, so finden wir einen Unterschied in der Materie und Verhältnissen ihrer Vertheilung, daſs man von diesem Gesichtspunkte aus Planeten und Meteoriten ganz gleichen Schrittes gehen sieht.

Fassen wir nun das Gesagte in engen Rahmen zusammen, so finden wir;

1) daſs täglich wenigstens 12, jährlich 4500 Meteoriten auf die Erde niederfallen;
2) daſs davon manche sehr klein, manche aber groſs und mehrere hunderte und tausende von Zentnern schwer sind;
3) groſse Massen die auf der Erde zerstreut umherliegen, wie manche Dolerite, scheinen meteoritischen Ursprungs zu seyn;
4) und so müssen diese endlich nothwendig auf das Gleichgewicht der Erde einigen Einfluſs nehmen;
5) die auf ihrer Oberfläche sich wiederholenden Flötzformationen mit ihren verschütteten Lebwelten können einzelnen groſsen Meteoritenstürzen und ihren Folgen zugeschrieben werden;
6) die Mineralspecies, die sich in den Meteoriten vorfinden, gewahren wir fast alle in den vulkanischen und plutonischen Gesteinen des Erdballs.
7) die Grundstoffe, welche die Meteoriten enthalten, sind ohne Ausnahme auf der Erde schon vorräthig;

8) das specifische Gewicht der Erde und das der Gesammtheit der Meteoriten ergiebt sich als gleich. Die Verwandtschaft ist also von allen Seiten überaus grofs;
9) selbst die Erdwärme mit ihrer Zunahme nach der Tiefe und die Laven sammt den vulkanischen Feuern reihen sich an an die Feuererscheinungen und die Rindenschmelzhitze, mit welcher die Meteoriten ihren Zutritt zur Erde bezeichnen:
10) die Erde zeigt somit auffallende Analogien mit den Meteoriten und ist möglicherweise selbst nichts anderes als ein Aggregat von Meteoriten.
11) Trabanten, Asteroïden und Planeten befinden sich in ähnlichen Verhältnissen;
12) die Gröfsen-Verschiedenheiten der Planeten unter sich sind proportional denen der Meteoriten unter sich. Dasselbe läfst sich für die Stoffverschiedenheiten aus der Erfahrung ableiten.

Der gemeinschaftliche Knotenpunkt, in welchem alle diese Fäden zusammenlaufen, ist nun sichtlich nichts anderes, als eine Hinweisung auf die Wahrscheinlichkeit, dafs alle planetarischen Körper mit unserer Erde von keinem andern als von meteoritischem Ursprunge sich ableiten. Mit gleichem Rechte würde man umgekehrt sagen: Die Meteoriten alle sind augenscheinlich nichts anderes als kleine Planeten, die in unserem Sonnensystem umlaufen. Vom gröfsten Planeten bis zum kleinsten Meteoriten besteht nur Eine fortlaufende Reihe. Und werfen wir noch einen Blick zurück auf das, was ich in meiner letzten Abhandlung auseinander zu setzen bemüht war, so würde die Stellung der Meteoriten ziemlich genau zwischen die Asteroïden und die Kometen fallen.

## VI. *Ueber die isomeren Zustände des Zinnoxyds, so wie über das Verhalten desselben und das anderer elektro-negativer Metalloxyde in ihrer Lösung in Chlorwasserstoffsäure; von Heinr. Rose.*

### Zinnoxyd.

Die beiden isomeren Modificationen des Zinnoxyds, auf welche zuerst Berzelius aufmerksam gemacht hat, zeigen das verschiedene Verhalten gegen Reagentien besonders in ihren Verbindungen mit Chlorwasserstoffsäure. Die Auflösung des wasserfreien Zinnchlorids in Wasser verhält sich vollkommen gleich einer Lösung des krystallisirten Zinnchloridhydrats, welches man erhält, wenn man durch eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür Chlorgas leitet; beide unterscheiden sich wesentlich von der chlorwasserstoffsauren Lösung des Zinnoxyds, welches durch Oxydation des metallischen Zinnes vermittelst Salpetersäure erhalten und durch Waschen mit Wasser von aller Salpetersäure befreit worden ist. Berzelius nannte bekanntlich das Oxyd aus dem Chloride Zinnoxyd *a*, und das durch Salpetersäure erhaltene Oxyd Zinnoxyd *b*. Letzteres ist die Metazinnsäure von Fremy.

Ich habe früher ausführlich auf die Unterschiede dieser verschiedenen Lösungen aufmerksam gemacht [1]); in möglichster Kürze will ich dieselben hier wiederholen.

In der wässerigen Lösung des Zinnchlorids und des krystallisirten Zinnchloridhydrats bringt verdünnte Schwefelsäure keinen Niederschlag hervor, wenn die Lösung nicht mit einer aufserordentlich grofsen Menge von Wasser verdünnt worden ist (in welchem Falle alles Zinnoxyd fallen kann). Ebenso wenig erzeugen die Lösungen der schwefelsauren Alkalien darin Fällungen. In der concentrirten oder mit wenig Wasser verdünnten Lösung des durch Sal-

1) Pogg. Ann. Bd. 75, S. 1.

petersäure erzeugten Oxyds *b* in Chlorwasserstoffsäure (wenn diese nicht zu viel freie Chlorwasserstoffsäure enthält) erzeugen verdünnte Schwefelsäure und Lösungen von schwefelsaueren Alkalien starke Niederschläge, und die ganze Menge des Zinnoxyds wird in Verbindung mit Schwefelsäure gefällt. In Chlorwasserstoffsäure sind diese Niederschläge löslich.

Chlorwasserstoffsäure trübt die Lösungen des Zinnchlorids nicht; die Lösung des Zinnoxyds *b* in Chlorwasserstoffsäure ist aber in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure nicht löslich und wird durch dieselbe gefällt; es wird aber nicht die ganze Menge des Zinnoxyds niedergeschlagen. In Wasser ist übrigens der Niederschlag löslich.

Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschufs zu der Lösung des Zinnchlorids gesetzt, giebt einen Niederschlag von Chlorsilber und von zinnsaurem Silberoxyd, welche beide in Ammoniak vollständig löslich sind Versetzt man aber die chlorwasserstoffsaure Lösung des Oxyds *b* mit einem Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd, so wird von dem entstandenen weifsen Niederschlag nur das Chlorsilber durch einen Ueberschufs von Ammoniak aufgelöst und es bleibt *b* Zinnoxyd ungelöst.

Galläpfelaufgufs erzeugt in der Lösung des Chlorids keinen Niederschlag, auch wenn noch etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden ist. In der chlorwasserstoffsauren Lösung des Oxyds *b* wird dadurch, wenn auch nicht sogleich, wohl aber nach einiger Zeit, ein gelblich weifser Niederschlag hervorgebracht.

Wird die Lösung des Zinnchlorids mit Weinsteinsäure versetzt, so bleibt die Flüssigkeit klar, wenn sie mit Ammoniak übersättigt wird. Aus der chlorwasserstoffsauren Lösung des Oxyds *b* wird nach dem Zusetzen von Weinsteinsäure durch einen Ueberschufs von Ammoniak das Zinnoxyd gefällt.

Werden die Lösungen der Oxyde *a* und *b* in Chlorwasserstoffsäure mit vielem Wasser verdünnt und einige Zeit hindurch gekocht, so entstehen dicke voluminöse Nie-

derschläge der Oxyde *a* und *b*, die sich im Aeufsern sehr ähnlich sind, welche aber, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, sich eben so verschieden verhalten, wie die ursprünglichen chlorwasserstoffsauren Lösungen. Fügt man aber zu der Auflösung des Zinnchlorids in nicht zu wenigem Wasser Chlorwasserstoffsäure, so verhindert man die Ausfällung des Oxyds durchs Kochen. Wenn man dann unter Erneuerung des verdampften Wassers, während man von Zeit zu Zeit kleine Mengen von Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, einige Stunden, oder so lange kocht, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit nach dem Erkalten durch verdünnte Schwefelsäure gefällt wird, so ist in der Lösung das Oxyd *a* in das Oxyd *b* verwandelt worden. Dasselbe geschieht, wenn man die Lösung des Zinnchlorids in Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur, sehr lange (mehrere Jahre hindurch) stehen läfst [1]).

Sehr verschieden verhalten sich indessen die chlorwasserstoffsauren Lösungen der beiden Oxyde, wenn man sie der Destillation unterwirft, und dieses verschiedene Verhalten kann uns einige Aufklärung über die verschiedene Art geben, wie dieselben in ihren Lösungen mit der Säure verbunden sind.

Werden die wässerigen Lösungen des Zinnchlorids oder des krystallisirten Zinnchloridhydrats in einer Retorte erhitzt, so verflüchtigt sich mit den Dämpfen des Wassers, wenn sie anfangen concentrirt zu werden, zuerst zwar etwas Chlorwasserstoffsäure, dann aber Chlorwasserstoffsäure und Zinnoxyd zugleich, oder vielmehr es verflüchtigt sich Zinnchlorid gemeinschaftlich mit den Wasserdämpfen; die Lösung in der Retorte trübt sich dabei nicht. Unterbricht man die fernere Destillation, so kann in der Retorte noch die Verbindung des Zinnchlorids mit Wasser krystallisiren: sie enthält aber neben dem Zinnchlorid noch gröfsere oder geringere Mengen von Zinnoxydhydrat ist aber im Wasser löslich. Setzt man die Destillation noch weiter fort, so entwickelt sich viel Zinnchlorid und Chlorwasserstoffsäure, und nach dem Glühen der Retorte bleibt in derselben Zinn-

1) Das Folgende enthält neue Resultate.

oxyd zurück, aus welchem man durch Ammoniak geringe Spuren von Chlorwasserstoffsäure ausziehen kann.

Auch durch einen Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zur Zinnchloridlösung kann man das Zinnchlorid bei der Destillation nicht zersetzen und die Verflüchtigung desselben mit den Wasserdämpfen hindern. Die Lösung trübt sich bei einer gewissen Concentration, wird aber nach einiger Zeit wieder klar. Sie enthält neben der Schwefelsäure Zinnchlorid. Dampft man sie in der Retorte so weit ab, dafs die Schwefelsäure sich zu verflüchtigen anfängt, so werden die Dämpfe derselben von wasserfreiem Zinnchlorid begleitet; es bleibt dann noch schwefelsaures Zinnoxyd als eine weifse Masse zurück, die sich in wenigem Wasser noch lösen kann, wenn dasselbe längere Zeit damit in Berührung gelassen wird.

Selbst auch ein Zusatz von Salpetersäure ist nicht im Stande, eine Verflüchtigung des Zinnchlorids zu verhindern und aus demselben viel Zinnoxyd abzuscheiden. Die Lösung wird während der Destillation anfangs nicht getrübt; es geht mit den Wasserdämpfen Zinnchlorid und Salpetersäure über, und bei gröfserer Concentration schmilzt der Rückstand; beim Glühen geht Zinnchlorid über und Zinnoxyd bleibt zurück. Eine Auflösung von metallischem Zinn in Königswasser, in welchem sich durch den Chlorgehalt desselben Zinnchlorid gebildet hat, verhält sich ähnlich; bei einem richtigen Verhältnisse von Chlorwasserstoffsäure und von Salpetersäure kann man es dahin bringen, dafs fast alles Zinn als Zinnchlorid übergeht, und fast gar kein Zinnoxyd in der Retorte zurückbleibt [1]).

1) Bei allen diesen Versuchen wurde die Gegenwart des Zinnoxyds in den Destillaten durch Schwefelwasserstoffwasser aufgefunden. Die Entdeckung desselben durch Erzeugung des gelben Niederschlags von Schwefelzinn wird aber unsicher, wenn das Destillat salpetrichte Säure enthält, die sich durch Einwirkung der Salpetersäure auf Chlorwasserstoffsäure bildet und welche mit Schwefelwasserstoff einen Absatz von Schwefel hervorbringt. Bei flüchtiger Untersuchung ist es dann möglich, in einer Lösung Zinnoxyd zu vermuthen, in der nichts davon enthalten ist. In diesen Fällen ist es am besten, die salpetrichte Säure in der Lösung

Wird die chlorwasserstoffsaure Lösung des Zinnoxyds *b* der Destillation unterworfen, so verhält sie sich wesentlich verschieden von der Lösung des Zinnchlorids. Sie trübt sich durchs Erhitzen. Das Destillat enthält nur Chlorwasserstoffsäure aber kein Zinnoxyd, und nur zuletzt, wenn der Rückstand in der Retorte fast trocken geworden ist, entwickelt sich, wenn das angewandte Zinnoxyd noch Spuren von Salpetersäure enthielt, etwas Chlor und es bildet sich etwas weniges Zinnchlorid, das überdestillirt. Wird die chlorwasserstoffsaure Lösung noch mit vieler Chlorwasserstoffsäure versetzt, der Destillation unterworfen, so verhält sie sich eben so.

Versetzt man die chlorwasserstoffsaure Lösung des Oxyds *b* mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch sogleich ein dicker Niederschlag entsteht, und unterwirft sie der Destillation, so wird selbst dadurch nicht das Zinnoxyd mit der Chlorwasserstoffsäure zu Zinnchlorid vereinigt, sondern die Lösung wird vollständig zersetzt. Es destillirt nur Chlorwasserstoffsäure über; bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit wird dieselbe klar; von nun an destilliren Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure gemeinschaftlich über, und es läfst sich von der Lösung durch den Zusatz von Schwefelsäure alle Chlorwasserstoffsäure abdestilliren, während schwefelsaures Zinnoxyd zurückbleibt, das, mit Wasser übergossen, nach längerem Stehen sich in demselben auflöst. Während also das Zinnchlorid fast gar nicht, oder nur in einem geringen Maafse durch Schwefelsäure zersetzt wird, wird aus der chlorwasserstoffsauren Lösung des Oxyds *b* bei der Destillation mit Schwefelsäure die Chlorwasserstoffsäure vollständig ausgetrieben.

Auch durch einen Zusatz von Salpetersäure, durch welche die Lösung des chlorwasserstoffsauren Zinnoxyds *b* getrübt wird, wird bei der Destillation nur ein Theil des Zinnoxyds als Zinnchlorid verflüchtigt. Wenn der Rück-

durchs Erwärmen derselben mit etwas Harnstoff zu zerstören, eine Methode, welche bekanntlich zuerst Millon bei der Darstellung des salpetersauren Aethyloxyds angewandt hat.

stand in der Retorte ganz dick wird, bildet sich durch das entstandene Chlor etwas Zinnchlorid. Die Destillate enthalten Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure und es bleibt Zinnoxyd in der Retorte zurück. Es ist klar, dafs durch ein angemessenes Verhältnifs von Salpetersäure und von Chlorwasserstoffsäure sich mehr Zinnchlorid bilden mufs.

Aus diesem verschiedenen Verhalten der Lösungen des Zinnchlorids und der chlorwasserstoffsauren Lösung des Oxyds *b*, wenn sie der Destillation unterworfen werden, ergiebt sich, dafs in letzterer Lösung die Chlorwasserstoffsäure und das Zinnoxyd sich nicht zu Chlorid vereinigen, und dafs eine solche Vereinigung nicht einmal durch Zusetzen von concentrirter Schwefelsäure bewirkt wird. Der Unterschied beider Lösungen besteht also wohl wesentlich darin, dafs die eine wirkliches Chlorid enthält, die andere aber chlorwasserstoffsaures Zinnoxyd.

Die Vereinigung der elektro-negativen Oxyde mit Chlorwasserstoffsäure zu Chloriden, scheint häufig nicht durch blofses Lösen der Oxyde in der Säure bewirkt zu werden. Wir wissen, dafs die beiden Modificationen der arsenichten Säure, die glasartige und die krystallinische, nach ihrer Lösung in Chlorwasserstoffsäure in derselben noch in ihren verschiedenen Zuständen vorhanden sind, und dafs die amorphe Säure sich in der Lösung erst bei der Concentration durch Krystallisation unter Lichterscheinung in die krystallinische verwandelt. Aber es ist uns bei keinem anderen Metalle wie beim Zinn ein so grofser Unterschied zwischen der Lösung eines Chlorids und der eines chlorwasserstoffsauren Oxyds bekannt.

Die beiden Modificationen des Zinnoxyds, des *a* und des *b* Oxyds, wenn sie aus den verschiedenen Lösungen geschieden sind, unterscheiden sich also dadurch, dafs die eine nach ihrem Auflösen in Chlorwasserstoffsäure sogleich Chlorid, die andere aber chlorwasserstoffsaures Oxyd bildet.

Die Chloride und die chlorwasserstoffsauren Oxyde anderer Metalle verhalten sich bei der Destillation ihrer Lö-

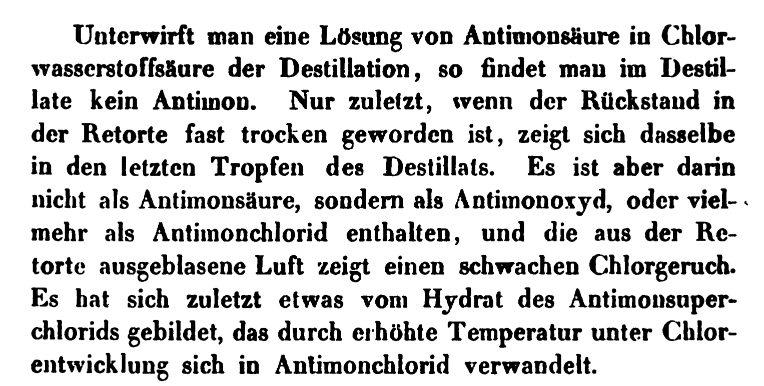
sungen nicht auf eine so eigenthümliche Art, wie die Verbindungen des Zinns.

### Antimonoxyd und Antimonsäure

Wird Antimonoxyd oder Schwefelantimon in Chlorwasserstoffsäure gelöst, wird darauf zu der Lösung Wasser und so viel Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, dafs kein weifser Niederschlag sich absondert, dieselbe dann der Destillation unterworfen, so geht zuerst mit den Wasserdämpfen Chlorwasserstoffsäure über; später enthält dieselbe Antimonchlorid und endlich verflüchtigt sich wasserfreies Chlorid, das schon im Halse der Retorte zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt.

Versetzt man die chlorwasserstoffsaure Lösung des Antimonoxyds mit Schwefelsäure und unterwirft die Lösung der Destillation, so verflüchtigt sich zuerst Chlorwasserstoffsäure und dann Antimonchlorid; wenn aber die Schwefelsäure anfängt sich zu verflüchtigen, so ist im Destillate kein Antimon mehr aufzufinden, das als schwefelsaures Oxyd in der Retorte zurückbleibt. Fügt man aber zu demselben Chlorwasserstoffsäure, so erhält man durch die Destillation wiederum Antimonchlorid, und man würde endlich alles Antimon als Chlorid durch die Destillation verflüchtigen können, wenn zum Rückstand von Zeit zu Zeit Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird. Bei einem gehörigen Uebermaafs derselben ist also die Schwefelsäure ohne Wirkung auf Antimonchlorid.

Fügt man aber zu der chlorwasserstoffsauren Lösung des Antimonoxyds Salpetersäure und unterwirft das Ganze der Destillation, so destilliren nur Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure über, aber kein Antimon. Nur zuletzt, wenn keine Salpetersäure sich mehr entwickelt, destillirt eine sehr geringe Menge des Superchlorids $Sb\,Cl^5$ über, das sich zum Theil als krystallinisches festes Hydrat im Halse der Retorte ansetzt, zum Theil aber durch den Einflufs der Hitze unter Chlorentwicklung in Antimonchlorid, $Sb\,Cl^3$, zersetzt wird. In der Retorte bleibt Antimonsäure zurück.





Unterwirft man eine Lösung von Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure der Destillation, so findet man im Destillate kein Antimon. Nur zuletzt, wenn der Rückstand in der Retorte fast trocken geworden ist, zeigt sich dasselbe in den letzten Tropfen des Destillats. Es ist aber darin nicht als Antimonsäure, sondern als Antimonoxyd, oder vielmehr als Antimonchlorid enthalten, und die aus der Retorte ausgeblasene Luft zeigt einen schwachen Chlorgeruch. Es hat sich zuletzt etwas vom Hydrat des Antimonsuperchlorids gebildet, das durch erhöhte Temperatur unter Chlorentwicklung sich in Antimonchlorid verwandelt.

### Arsenichte Säure und Arseniksäure.

Wird die Lösung der arsenichten Säure in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure der Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich anfangs höchst wenig Arsenikchlorid; nur wenn die Lösung concentrirt wird, destillirt dasselbe im aufgelösten Zustand über, und es bleibt kein Rückstand in der Retorte, wenn dieselbe zuletzt stärker erhitzt wird.

Mengt man zu einer solchen Lösung eine bedeutende Menge von concentrirter Schwefelsäure, etwa ein gleiches Volumen, so wird bei der Destillation gleich anfangs mit den ersten Wasserdämpfen viel Chlorarsenik verflüchtigt, und es destillirt dasselbe so lange über, bis die Schwefelsäure sich zu verflüchtigen anfängt; dann verflüchtigen sich nur Spuren von arsenichter Säure und von Chlorwasserstoffsäure als Chlorarsenik; die rückständige Schwefelsäure enthält endlich gar keine Chlorwasserstoffsäure mehr, aber noch bedeutende Mengen von arsenichter Säure. Wenn daher in der Lösung die arsenichte Säure und die Chlorwasserstoffsäure bei der Destillation sich zu Chlorarsenik verbinden, so kann die concentrirte Schwefelsäure, wenn keine freie Chlorwasserstoffsäure mehr vorhanden ist, eine Zersetzung des Chlorarseniks bewirken. — Fügt man dann aber zu dem Rückstand vorsichtig von Neuem Chlorwasserstoffsäure, so findet sich im Destillate wiederum Chlorarsenik, und man kann mit Leichtigkeit alles Arsenik

als Chlorid überdestilliren, wenn man hinlänglich Chlorwasserstoffsäure auf die schwefelsaure arsenichte Säure einwirken läfst. Die gänzliche Verflüchtigung des Arseniks als Chlorid geht auf diese Weise ungleich schneller und vollständiger von statten, als die Verflüchtigung des Antimonchlorids unter gleichen Verhältnissen.

Wird viel Chlornatrium mit wenig arsenichter Säure gemengt, dann mehr oder weniger Wasser und endlich concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt, so destillirt alles Arsenik als Chlorarsenik über; denn wenn hinlänglich Chlorwasserstoff in Verhältnifs zu der Menge der arsenichten Säure vorhanden ist, so kann Schwefelsäure keine Zersetzung des Chlorarseniks bewirken.

Wird eine wäfsrige Lösung von arsenichter Säure mit verdünnter Salpetersäure versetzt, und das Ganze der Destillation unterworfen, so enthält das Destillat kein Arsenik; der Rückstand in der Retorte aber ist nach gehöriger Concentration in Arseniksäure verwandelt.

Auch wenn man zu einer Lösung von arsenichter Säure in verdünnter Chlorwasserstoffsäure Salpetersäure hinzufügt, und dann das Ganze destillirt wird, so entweicht kein Arsenik, sondern nur salpetrichte Säure und Chlorwasserstoffsäure, und es bleibt Arseniksäure zurück.

Der Erfolg bleibt derselbe, wenn zu der chlorwasserstoffsauren Lösung der arsenichten Säure neben der Salpetersäure noch concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt wird. Es verflüchtigt sich kein Arsenik, und es bleibt Arseniksäure in der Retorte zurück.

Wenn man zu einer wäfsrigen Lösung der arsenichten Säure chlorsaures Kali, und darauf nach und nach Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, so verflüchtigt sich bei der Destillation kein Arsenik, und wenn im Destillate geringe Spuren davon gefunden werden, so sind diese durchs Sprützen übergerissen worden. Dasselbe ist auch der Fall, wenn man arsenichte Säure in Chlorwasserstoffsäure auflöst und dann chlorsaures Kali hinzufügt. Es bildet sich Arseniksäure. — Wenn in diesem Falle Spuren von Arsenik sich

verflüchtigen, so rührt diefs davon her, dafs man nach und nach das chlorsaure Kali zu der Lösung brachte, und die Destillation begonnen hatte, ehe die ganze Menge der arsenichten Säure in Arseniksäure verwandelt worden war. Es konnte dann also etwas Arsenikchlorid sich verflüchtigen.

Wird durch eine Lösung von arsenichter Säure in Chlorwasserstoffsäure so viel Chlorgas geleitet, als davon aufgenommen wird, und das Ganze dann der Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich kein Arsenik, oder nur äufserst geringe Spuren, und diese sind entweder durch Sprützen in das Destillat übergeführt, oder es war nicht hinlänglich Chlorgas durch die Lösung geleitet worden. Diese geringe Mengen von Arsenik sind durch das übergegangene Chlorgas in der Flüssigkeit der Vorlage zu Arseniksäure oxydirt worden. Fast die ganze Menge des Arseniks bleibt als Arseniksäure in der Retorte zurück.

Bekanntlich giebt es kein der Arseniksäure entsprechendes Chlorid. Wenn man daher Arseniksäure oder ein arseniksaures Salz in fester Form mit Chlornatrium mengt, und das trockne Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so bildet sich das Chlorid $As\,Cl^3$ nebst freiem Chlor.

Wird aber eine concentrirte wässerige Lösung der Arseniksäure selbst mit rauchender Chlorwasserstoffsäure versetzt, der Destillation unterworfen, so entweicht keine arsenichte Säure, oder vielmehr das derselben entsprechende Chlorid. Nur zuletzt erhält man eine höchst geringe Spur davon und wenn man dann das Destillat in eine sehr verdünnte Lösung von Jodkalium leitet, so wird dieselbe sehr schwach gelb gefärbt; es hat sich also dann Chlor gebildet, aber so wenig, dafs man die Bildung desselben nur auf diese Weise erkennen kann.

Man erhält eben so wenig im Destillate arsenichte Säure, oder nur äufserst kleine Spuren davon, wenn man zu einer Lösung von Arseniksäure Chlorwasserstoffsäure und dann eben so viel concentrirte Schwefelsäure hinzufügt und das Ganze der Destillation unterwirft.

Vielfache Versuche haben gezeigt, dafs die Gegenwart organischer Substanzen, selbst wenn diese in überwiegender Menge vorhanden sind, die Erzeugung und Verflüchtigung von Chlorarsenik nicht hindern. Man kann daher die arsenichte Säure aus damit vergifteten organischen Substanzen auf eine einfache und zweckmäfsige Weise ausscheiden, wenn man sie in Chlorarsenik verwandelt.

Diesen Weg hat F. C. Schneider [1]), später auch Fyfe [2]) vorgeschlagen, und die Methode des ersteren wird auf die Weise ausgeführt, dafs die zu untersuchende organische Substanz in grobe Stücke zerschnitten, in eine tubulirte Retorte gebracht, Steinsalz oder geschmolzenes Kochsalz in Stücken und so viel Wasser hinzugefügt wird, dafs das Gemenge mit letzterem überdeckt wird. Man läfst nach und nach concentrirte Schwefelsäure nachfliefsen und erwärmt die Retorte sehr langsam. Es destillirt zuerst Wasser und verdünnte Chlorwasserstoffsäure und sodann mit dieser Chlorarsenik über. Man setzt die Destillation nicht zu lange fort. Um zu sehen, ob alle arsenichte Säure aus der Retorte sich verflüchtigt hat, ist es freilich nothwendig, eine kleine Menge der zuletzt überdestillirten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser zu probiren.

Wenn man dafür sorgt, dafs kein Uebermaafs von Schwefelsäure vorhanden ist, so enthält das Destillat keine schweflichte Säure; der Inhalt der Retorte schwärzt sich zwar, doch gewöhnlich nicht sehr bedeutend. Man vermeidet die Erzeugung der schweflichten Säure leicht, wenn man gegen ein Atomgewicht von Chlornatrium nur ein gleiches Atomgewicht von Schwefelsäurehydrat anwendet.

Geschmolzenes Kochsalz und Steinsalz haben vor dem gewöhnlichen Kochsalz den Vortheil, dafs die Schwefelsäure auf erstere langsamer einwirkt.

Wenn nur arsenichte Säure in der Substanz enthalten ist, so wird alles Arsenik als Chlorarsenik übergetrieben,

1) Pogg. Ann. Bd. 85, S 433.
2) Journ. f. pract. Chem. Bd. 55, S. 103.

und in der zerstörten organischen Substanz läfst sich kein Arsenik mehr nachweisen.

Bei Anwesenheit mehrerer organischer Substanzen, namentlich von sogenannten Kohlenhydraten, Brot u. s. w., geht von organischen Substanzen nichts über, was für eine Bestimmung des Arseniks nachtheilig wäre. Man kann daher, wenn man annähernd die Menge der arsenichten Säure bestimmen will, das Destillat mit Schwefelwasserstoffwasser versetzen, um aus der Menge des Schwefelarseniks die der arsenichten Säure zu berechnen.

Ist hingegen in der organischen Substanz viel Fett enthalten, so ist die Destillation etwas unangenehmer, indem auf die Oberfläche der Flüssigkeit sich eine Fettschicht setzt, wodurch ein Stofsen und Ueberspritzen verursacht wird. Es setzt sich auch in dem Destillate ein fettartiger Körper ab, wodurch die Bestimmung des Arseniks auf die angeführte Art minder genau ausfällt. In diesem Falle, oder überhaupt wenn das Destillat nicht wasserhell und rein ist, mufs man in demselben durch chlorsaures Kali die arsenichte Säure in Arseniksäure verwandeln und diese als arseniksaure Ammoniak-Magnesia bestimmen.

Man hat vorgeschlagen, statt mit Chlornatrium und Schwefelsäure mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure die organische Substanz zu übergiefsen Das Chlorarsenik verflüchtigt sich aber in diesem Falle später, so dafs der Inhalt der Retorte sich bedeutend schwärzt, ehe alles Arsenik sich verflüchtigt hat.

Ist in der vergifteten Substanz statt arsenichter Säure Arseniksäure enthalten, so kann bei Gegenwart von organischen Substanzen durch Destillation mit Chlorwasserstoffsäure in der That viel arsenichte Säure im Destillate erhalten werden, doch nur, wenn der Inhalt der Retorte schwarz zu werden anfängt. Noch mehr arsenichte Säure verflüchtigt sich, wenn ein arseniksaures Salz, Chlornatrium, Schwefelsäure und organische Materie der Destillation unterworfen werden. Man könnte wohl die ganze Menge der Arseniksäure als Chlorarsenik verflüchtigen, wenn man von

Zeit zu Zeit die Mengen des Chlornatriums und der Schwefelsäure erneuern würde. Es bildet sich hierbei nicht schweflichte Säure, wenn Chlornatrium in gehöriger Menge vorhanden ist.

Man kann indessen mit Leichtigkeit alle Arseniksäure als arsenichte Säuren verflüchtigen, wenn man erstere vorher mit etwas schweflichter Säure reducirt. Man erhält dann dieselbe vollständig im Destillate, ehe der Inhalt der Retorte schwarz zu werden anfängt. Um zu vermeiden, daſs in diesem Falle das Destillat mit schweflichter Säure verunreinigt werde, kann man den Ueberschuſs derselben durch eine Lösung von Eisenchlorid zerstören.

Hat man daher aus einer organischen Substanz das Arsenik zu scheiden, dasselbe mag als arsenichte Säure oder als Arseniksäure oder als beide darin enthalten seyn, so ist der Gang der Untersuchung auf folgende Weise am zweckmäſsigsten anzustellen: Man unterwirft die Substanz in einer tubulirten Retorte mit Kochsalz und Schwefelsäure der Destillation und setzt dieselbe so lange fort, bis eine geringe Menge des Destillats mit Schwefelwasserstoffwasser keine gelbe Fällung oder Färbung erzeugt. Man bringt dann in die Retorte neue Mengen von Schwefelsäure und von Chlornatrium, so wie etwas schweflichte Säure und läſst das Ganze einige Zeit hindurch bei der gelindesten Wärme digeriren. Nachdem man darauf in die Retorte Eisenchlorid gebracht, setzt man die Destillation weiter fort und destillirt den Theil des Arseniks als Chlorarsenik über, der als Arseniksäure in der vergifteten Substanz enthalten war.

Aus den angeführten Versuchen ergiebt sich, daſs wenn eine Lösung von arsenichter Säure in Königswasser, welche Arseniksäure enthält, der Destillation unterworfen wird, Chlorarsenik sich verflüchtigen kann, wenn organische Materien zugleich darin enthalten sind. Dessenungeachtet ergeben die oben erwähnten Versuche, daſs diese Methode, das Arsenik abzuscheiden, welche Malaguti und

Sarzeau angegeben haben [1]), der von F. C. Schneider früher angegebenen an Genauigkeit nachstehen mufs.

Wird reines Schwefelarsenik mit Chlornatrium und Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so kann zuletzt, wenn das schwefelsaure Natron sich auszuscheiden anfängt, etwas Arsenik als Chlorarsenik überdestilliren. Denn Schwefelarsenik ist nicht ganz unzersetzbar durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure, und ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht, dafs eine Trennung von Schwefelantimon und von Schwefelarsenik vermittelst concentrirter Chlorwasserstoffsäure wohl bei qualitativen Analysen, aber nicht bei quantitativen anzuwenden sey [2]).

## VII. *Ueber ein basisches Zersetzungsproduct des Aldehydammoniaks;*
*von W. Heintz und J. Wislicenus.*

Die ursprünglich vollkommen farblosen und durchsichtigen Krystalle von Aldehydammoniak färben sich unter Entwicklung von Feuchtigkeit und starkem Ammoniakgeruch leicht gelb. Namentlich geschieht diefs, wenn sie im Anfang nicht ganz trocken waren, oder durch Liegen an der Luft Feuchtigkeit anzogen. Die Einwirkung des Lichtes beschleunigt diese Zersetzung um ein Bedeutendes, ja ist vielleicht eine der nöthigen Bedingungen dazu, scheint aber für sich allein die Umwandlung nicht hervorbringen zu können, da mehrere Proben vollständig trockner, in Glasröhren eingeschmolzener Krystalle von Aldehydammoniak sogar bei längerer Dauer der Lichteinwirkung selbst des directen Sonnenlichtes ganz ungefärbt blieben. Noch energischer als das Licht wirkt die Wärme zersetzend auf das Aldehydammoniak ein

1) Journ. f. pract. Chem. Bd. 60, S. 107.
2) Ausführl. Handb. d. analyt Chem. Bd. II, S. 425.

denn sie vermag die Umwandlung schon für sich allein zu veranlassen und durchzuführen. Es bleibt dabei zuletzt eine gelbbraune, unkrystallisirbare, schmierige Masse von widrigem Geruch, wie von verbrannten Thierstoffen, und intensiv bitterem Geschmack zurück, welche getrocknet ein harzartiges Ansehen gewinnt, sich etwas in Wasser, sehr leicht in Alkohol, aber kaum in Aether löst und zum gröfsten Theile aus einem neuen basischen Körper besteht. In den gewöhnlichen Mineralsäuren löst sie sich, indem dabei die Farbe dunkler wird, und starker Alkohol schlägt dann, namentlich leicht aus der schwefelsauren Lösung, salzartige Verbindungen flockig nieder, welche vom Wasser sehr leicht aufgenommen werden, und aus denen sich die Basis durch Kali, Natron und Ammoniak wieder abscheiden läfst, während sich die Säuren durch die ihnen charakteristischen Reagentien nachweisen lassen.

Im November vorigen Jahres veröffentlichte Professor v. Babo [1]) in einer Arbeit über das Aldehydammoniak eine vorläufige Mittheilung der bisherigen Resultate der Untersuchung des nämlichen, damals von uns bereits seit einigen Monaten bearbeiteten basischen Körpers. Er stellte darin für ihn, nach der Analyse der Platinchloridverbindung allein, eine Formel auf, hatte es indessen augenscheinlich noch nicht mit reiner Substanz zu thun, da die von ihm gefundenen Werthe meist noch etwas fern von den berechneten abliegen. Wir hatten zu jener Zeit ebenfalls bereits einige Elementaranalysen ausgeführt, indessen stimmten die Ergebnisse derselben noch weniger zu der von v. Babo angenommenen Formel, schienen vielmehr auf eine andere, allerdings ziemlich ähnliche, hinzudeuten. Wir hatten damals aber gleichfalls noch nicht reine Substanz, trotz mehrfacher Zeit und Material verzehrender Reinigungsoperationen. Durch öftere Wiederholung des später anzugebenden Verfahrens erhielten wir endlich die chemisch reine Basis, was uns freilich nur die Analysen ergeben konnten, da je-

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 72, S. 96 und 100.

des andere Kriterium, wie Krystallisation und Farblosigkeit, hier fehlt.

Unsere Darstellungsmethode der neuen Basis, welche im Wesentlichen schon in einer gleichfalls im Monat November v. J. veröffentlichten vorläufigen Mittheilung [1]) von einem von uns beschrieben wurde, weicht etwas von der v. Babo's ab und vermeidet die Gefahr von Verlusten durch Explosion vollständig. Während nämlich v. Babo die Zersetzung des Aldehydammoniaks in zugeschmolzenen, im Oelbade auf 120° erhitzten Glasröhren vornimmt, in denen sich zwei Schichten bilden, deren obere nachher durch Destillation entfernt wird, wobei selbst in geräumigen Retorten oft Explosionen entstehen, bedienten wir uns zur sichern und hinreichend schnellen Zersetzung des Aldehydammoniaks eines grofsen Kolbens, dessen Oeffnung durch einen durchbohrten Kork verschlossen war, der ein langes weites, aufrecht stehendes Condensationsrohr trug. Der Kolben, auf dessen Boden sich die Krystalle befanden, wurde der Hitze des Wasserbades ausgesetzt, die zur Zersetzung vollständig genügend ist, während das Condensationsrohr kühl gehalten wurde. Sobald die Wasserdämpfe den Kolben erwärmen, beginnen die farblosen Krystalle sich zu bräunen, Ammoniak und Wasserdämpfe entwickeln sich und auch unzersetztes Aldehydammoniak wird verflüchtigt, aber mit dem Wasser im Rohre condensirt und fliefst, in diesem gelöst, in den Kolben zurück. Sobald die Entwicklung von Ammoniak stark nachgelassen hatte und sich kein Aldehydammoniak mehr krystallinisch in dem Rohre ansetzte wurde die Erhitzung unterbrochen. Das Zurückgebliebene stellte nun einen ruhig fliefsenden, klaren, braunen Syrup dar, welcher beim Erkalten zu einer zähen Masse von dem beschriebenen Geruche und Geschmacke erstarrte. Durch Erhitzen wieder flüssig gemacht, wurde sie in eine Porcellanschale gegossen, der Kolben mit Alkohol ausgewaschen, die braune Lösung gleichfalls in die Schale ge-

1) Journal f. d. gesammten Naturwissenschaften des naturwissenschaftlichen Vereins für Sachsen und Thüringen Bd. 10, S. 369.

bracht und diese dann wiederum der Hitze des Wasserbades ausgesetzt, wobei der schwächer gewordene unangenehme Geruch von Neuem verstärkt auftrat. Er rührt von einem von der Basis verschiedenen, flüchtigen Körper her, der nach von Babo ölige Tropfen in dem wässerigen Destillat bildet. Nach zweitägigem Erhitzen im Wasserbade, wobei die ganze Masse mehrmals trocken und dann in verdünntem Alkohol wieder gelöst wurde, war der Geruch bis auf leise Spuren verschwunden. Nach völligem Trocknen war der braune Körper harzartig, spröde und rissig geworden. Auf den Bruchflächen und mehr noch auf den Oberflächen zeigte er einen starken Glanz, und liefs sich leicht zu einem gelbbraunen Pulver zerreiben. Dieses wurde bei 110° bis 120° vollständig getrocknet, und zwei Elementaranalysen damit ausgeführt.

I. 0,2713 Grm. Substanz gaben 0,2187 Grm. Wasser, oder 0,0243 Grm. Wasserstoff = 8,96 Proc., und 0,6856 Grm. Kohlensäure oder 0,18698 Grm. Kohlenstoff = 68,92 Proc.

II. Von 0,2142 Grm. Substanz wurden erhalten 0,1680 Grm. Wasser oder 0,01867 Grm. Wasserstoff = 8,72 Proc. und 0,5388 Grm. Kohlensäure, oder 0,1470 Grm. Kohlenstoff = 68,63 Proc.

Beide Analysen stimmen ziemlich gut mit einander überein, lassen aber nicht einmal auf ein einfaches Verhältnifs zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff, geschweige denn auf eine Formel schliefsen. Jedenfalls war die Substanz noch stark verunreinigt. Diese Analysen stehen übrigens in Widerspruch mit der Annahme v. Babo's, der noch nicht weiter gereinigte gelbe Körper enthalte eine Verbindung von der Formel $N(C_4H_3)^4 C_4 H_3 O_2$, welche er aus der chlorwasserstoffsauren Lösung der Substanz durch Platinchlorid niedergeschlagen zu haben angiebt, denn diese Formel verlangt 72,73 Proc. Kohlenstoff und 9,09 Proc. Wasserstoff und dieses Gemisch ist an Kohle *ärmer*, als die neue Basis, welche darin enthalten ist, und auch durch Platinchlorid gefällt wird. Auch an und für sich ist es nicht wahrscheinlich, dafs aus der Lösung einer unreinen Masse, wie

dieser, mit Platinchlorid eine reine Verbindung fällen soll. Indessen unternehmen wir es nicht, der Annahme v. Babo's entschieden zu widersprechen, da wir seinen Versuch nicht wiederholt haben. Seine Angabe erscheint uns nur als höchst zweifelhaft.

Die Löslichkeit der Basis in Alkohol, ihre Schwerlöslichkeit in Wasser, und das umgekehrte Verhalten des schwefelsauren Salzes boten uns folgenden Weg zur Reinigung der rohen Masse. Sie wurde in starkem Alkohol gelöst und darauf so lange mit Alkohol sehr verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Derselbe war im Anfang gelbbraun und flockig, ballte sich aber schnell zusammen und wurde dabei schwarzbraun und weich. Durch ein Filter wurde er von der darüberstehenden bräunlichen Flüssigkeit getrennt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen, bis dieser farblos durchging. Vom Ammoniaksalz kann indessen die Basis so nicht befreit werden. Diefs geschieht am leichtesten so, dafs sie selbst aus der wässerigen Lösung des schwefelsauren Salzes, durch caustisches Kali abgeschieden wird. Sie fällt als ein brauner, fast körniger Niederschlag, der nach dem Abtropfen der Flüssigkeit auf dem Filter fest erscheint, beim Schütteln oder Drücken aber wieder breiartig zerläuft und noch viel Flüssigkeit durch das Filter gehen läfst. Mit destillirtem Wasser wird der gröfste Theil des schwefelsauren und freien Kalis ausgewaschen. Um beide gänzlich zu entfernen, wird das Ganze in Alkohol gelöst und ein Strom von Kohlensäure so lange eingeleitet, bis alles Kali in kohlensaures Salz übergegangen ist. Wird die Lösung darauf zur völligen Trockne verdampft, zerrieben und in einem trocknen, verschlossenen Glasgefäfs mit absolutem Alkohol behandelt, so löst dieser nur die nicht mit Kohlensäure sich verbindende Basis und läfst das schwefelsaure und kohlensaure Kali zurück. Die alkoholische, braune Flüssigkeit wurde darauf verdampft, der Rückstand bei 120° getrocknet und abermals analysirt.

I. 0,1611 Grm. Substanz gaben 0,1357 Grm. Wasser, oder 0,01508 Grm. Wasserstoff = 9,36 Proc. und 0,4132 Grm. Kohlensäure oder 0,1127 Grm. Kohlenstoff = 69,95 Proc.

II. 0,2110 Grm. Substanz lieferten 0,1814 Grm. Wasser oder 0,02016 Grm. Wasserstoff = 9,55 Proc. und 0,5160 Grm. Kohlensäure oder 0,1489 Grm. Kohlenstoff = 70,57 Proc.

III. 0,1357 Grm. gaben beim Verbrennen mit Natronkalk und nach dem Glühen des Platinsalmiaks 0,1289 Grm. Platin oder 0,01831 Grm. Stickstoff = 13,49 Proc.

Auch diese Zahlen sind noch nicht in einer Formel zu vereinigen. Sehr auffallend ist die grofse Stickstoffmenge, welche freilich nicht noch einmal bestimmt worden ist, um die durch Reinigungsversuche stark abgenommene Substanz zu sparen, und da ohnehin diese Analysen als die eines unreinen Materials keinen anderen Werth haben konnten. Doch liefs uns gerade die grofse Stickstoffmenge, und ebenso die gefundene Quantität Wasserstoff vermuthen, wir hätten es mit einem Ammoniumoxyd zu thun, von welchem drei Aequivalente Wasserstoff durch das Radical $C_4H_3$ vertreten seyen. Wir mufsten den ganzen Reinigungsprocefs wiederholen, und machten darin nur die Abänderung, dafs das schwefelsaure Salz jedesmal vor seiner Zersetzung durch Kali mehrmals in wenig Wasser gelöst und durch viel starken Alkohol wieder gefällt wurde. Nach dreimaliger Behandlung schritten wir zu neuen Elementaranalysen, welche auch wirklich mit Entschiedenheit eine Formel, und zwar die von v. Babo aufgestellte, ergaben. Sind auch die Analysen wegen Mangels an Material nicht häufig wiederholt worden, so stimmen doch die gefundenen Werthe mit den berechneten so gut überein, und ebenso auch die bei den Analysen der Verbindungen der neuen Basis gewonnenen, dafs die Formel als vollständig sichergestellt zu betrachten ist.

Das Trocknen der Substanz wurde, um jede Veränderung durch die Wärme zu vermeiden, im luftleeren Raume vorgenommen. Sie verbrannte leicht vollständig und ohne Rücklassung von Asche. Folgendes sind die Ergebnisse der Elementaranalysen:

I. Es lieferten 0,1111 Grm. Substanz 0,2820 Grm. Kohlensäure oder 0,07691 Grm. Kohlenstoff = 69,21 Proc. und

0,0933 Grm. Wasser oder 0,01037 Grm. Wasserstoff = 9,33 Proc.

II. 0,2203 Grm. Substanz gaben 0,5573 Grm. Kohlensäure oder 0,1520 Grm. Kohlenstoff = 60,00 Proc. und 0,1860 Grm. Wasser oder 0,02067 Grm. Wasserstoff = 9,38 Proc.

Der Stickstoff liefs sich nicht nach der Methode von Varrentrapp und Will bestimmen, denn die Kohle konnte, bei mehreren Versuchen, mit dem Natronkalk nie vollständig zum Verbrennen gebracht werden. So fiel das gefundene Stickstoffquantum stets etwas zu gering aus. Es wurde nach dem Volum ermittelt, nach dem von einem von uns angegebenen [1]) Verfahren. Nach der ersten Verbrennung zersprang das Verbrennungsrohr beim Abkühlen an der Stelle, wo das chlorsaure Kali gelegen hatte. Die in der Röhre zurückbleibende Quantität Stickstoff ging daher verloren. Indessen war der Verlust zu verschmerzen, da er nur sehr unbedeutend ist, und bei allen übrigen Methoden, den Stickstoff dem Volumen nach zu bestimmen, gar nicht in Betracht gezogen werden kann, sondern ganz übersehen wird. Um die Gefahr des Zerbrechens an jener Stelle zu vermeiden, wandten wir statt des chlorsauren Kalis, welches schmilzt und sich als Chlorkalium an die Wände des Rohres fest anlegt, zur Verbrennung aller Kohle Quecksilberoxyd an, welches seinen Sauerstoff langsamer entwickelt, und aufserdem alle besondere Gefahr des Zerspringens der Röhre aufhebt.

Die Messung des Stickstoffs geschah in einem Bunsen'schen Eudiometerrohre, welches über dem Quecksilber eine 150 bis 200$^{mm}$ hohe Schicht Kalilösung enthielt, zur Absorption der den Stickstoff aus der Verbrennungsröhre austreibenden und selbst mit übergehenden Kohlensäure. Man mufs sich indessen davor hüten, diese Kalilösung zu concentrirt anzuwenden; die Berechnung des wirklichen Gasvolums wird sonst ganz unmöglich, indem dasselbe zwar durch die Spannung von Wasserdämpfen vermehrt wird,

1) Pogg. Annal. Bd. LXXXV, S. 263.*

aber nicht in demselben Grade, wie wenn das Gas mit reinem Wasser in Berührung wäre. Bei Anwendung einer Kalilösung von 1,4 spec. Gew. z. B., fällt stets das Gasvolum, unter Voraussetzung der Trockenheit berechnet, zu grofs, als feucht angenommen, immer viel zu klein aus. Wir haben durch mehrfache Versuche eine Kalilösung von 1,18 bis 1,20 spec. Gew. als die am besten geeignete gefunden. Sie ist concentrirt genug, um alle Kohlensäure schnell zu absorbiren, und doch auch hinreichend verdünnt, um genug Wasserdampf zur völligen Sättigung des Stickstoffs an diesen abzugeben.

Die beiden, unter Anwendung dieser Vorsichtsmafsregeln ausgeführten Stickstoffbestimmungen ergaben:

III. 0,3203 Grm. Substanz lieferten nach dem Verbrennen im Eudiometerrohr 41,61$^{ccm}$ bei 752,8$^{mm}$ Barometerhöhe, einer Temperatur von 17,2°, 234,2$^{mm}$ innerem Quecksilberstand und 98,5$^{mm}$ hoher Säule der Kalilösung von 1,187 spec. Gew. Das wahre Volum des Stickstoffs bei 0° und 760$^{mm}$ Barometerstand beträgt daher 25,51$^{ccm}$ oder 0,0319 Grm. = 9,96 Proc.

IV. 0,2070 Grm. Substanz gaben folgende Zahlen: 28,35$^{ccm}$ Stickstoff, Barometerhöhe = 763,3, Temperatur = 20,2°, innerer Quecksilberstand = 257,6$^{mm}$, Kalilauge von 1,193 spec. Gew. = 133,3$^{mm}$. Danach ist das wahre Stickstoffvolum 16,54$^{ccm}$, wozu noch im Verbrennungsrohr zurückgebliebene, durch die Correction ermittelte 0,39$^{ccm}$ treten, so dafs das Gesammtvolum beträgt 16,93$^{ccm}$ oder 0,0212 Grm. = 10,24 Proc.

Die gefundenen Zahlen stimmen genau zu der Formel $C_{16}H_{13}NO_2$, wie aus folgendem Vergleich ersichtlich ist:

| | Berechnet | | Gefunden | | | | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. | IV. | |
| $C_{16}$ | 96 | = 69,07 | 69,21 | 69,00 | — | — | 69,11 |
| $H_{13}$ | 13 | = 9,35 | 9,33 | 9,38 | — | — | 9,36 |
| N | 14 | = 10,07 | — | — | 9,96 | 10,24 | 10,10 |
| $O_2$ | 16 | = 11,51 | — | — | — | — | 11,43 |
| | 139 | 100,00 | | | | | 100,00 |

Die zu den Analysen benutzte Basis war also rein. Sie bildet, durch Verdampfung der alkoholischen Lösung gewonnen, eine harzartige, völlig unkrystallinische, rissige und spröde Masse, welche sich zu einem gelbbraunen Pulver zerreiben läfst. Ihre Farbe ist im durchfallenden Lichte rothbraun, im auffallenden dunkelbraun mit schwach violettem Stich, wenn sie ganz trocken ist. Die Oberfläche und auch die Bruchflächen besitzen einen starken Glanz, so dafs die Masse, namentlich da sie in dünnen Lagen eingedampft sehr regelmäfsig radial zerspringt und sich von den Schalenwandungen ablöst, bei oberflächlicher Betrachtung leicht für krystallinisch gehalten werden kann. Ihr Geschmack ist intensiv bitter, bei völliger Geruchlosigkeit. In Wasser ist die Basis etwas Weniges löslich und zwar in kaltem mehr als in warmem, da eine kalt gesättigte und filtrirte Lösung sich beim Kochen etwas trübt, beim Erkalten aber wieder klar wird. Sie giebt beim Schütteln einen leichten Schaum wie dünnes Seifenwasser und reagirt schwach, aber doch sehr deutlich alkalisch. Vom Alkohol wird der Körper aufserordentlich leicht gelöst, Aether nimmt nichts davon auf, schlägt im Gegentheile die Basis aus absolutem Alkohol als ein gelbbraunes Pulver vollständig nieder. Ohne an der Luft zu zerfliefsen, hält sie doch die letzten Theile hygroskopischen Wassers sehr hartnäckig fest, doch darf sie beim Trocknen nicht zu stark erhitzt werden, indem sie sich bei 180° nach vorangegangenem Schmelzen unter Schwärzung und Entwickelung flüchtiger, empyreumatischer Stoffe zersetzt, und sich schon bei 140 bis 160° in der Weise verändert, dafs sie, ohne eine andere Form oder Farbe anzunehmen, in Alkohol unlöslich wird. Auch wenn sie lange Zeit mit Kalilauge übergossen stehen bleibt, verliert sie die Fähigkeit sich in Alkohol und Wasser zu lösen, wird aber von Säuren dann noch aufgenommen. Beim Verbrennen der durch Kali modificirten, sorgfältig ausgewaschenen Substanz auf dem Platinbleche bleibt eine weifse schmelzende Asche zurück, welche aus kohlen-

saurem Kali besteht, während die reine Basis spurlos verbrennt.

v. Babo hat dem neuen Körper den Namen Tetracetylammoniumoxydhydrat beigelegt. Wir theilen seine Auffassung, wonach er als ein Ammoniumoxydhydrat betrachtet wird, dessen vier Wasserstoffaequivalente im Ammonium jedes durch das Radical $C_4H_3$ vertreten sind, vollkommen, müssen aber für das Radical $C_4H_3$ statt des alten Namens *Acetyl* einen neuen vorschlagen, denn die Benennung *Acetyl* kommt jetzt dem sauerstoffhaltigen Radicale $C_4H_3O_2$ der Essigsäure zu. Auch den Namen *Aldehyden* müssen wir, nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse über die Alkohole und die diesen entsprechenden Säuren abweisen, da die Darstellbarkeit aus dem Aldehyd noch nicht Grund genug ist, das Radical darnach zu benennen. Wir sprechen es vielmehr für das eines Alkohols an. Die früher für die fetten Säuren angenommenen, jetzt aber aufgegebenen Radicale von der allgemeinen Formel $C_{2n}H_{2n-1}$ haben als die zweier Alkoholreihen wieder Existenz gewonnen, nämlich in den dreisäurigen Glycerinen und den Allylalkoholen. Wir kennen zwar aus jeder Reihe nur eine Verbindung, sind aber zu der sicheren Annahme berechtigt, daſs auch die homologen Glieder zum Glycerin und zum Allylalkohol bald werden dargestellt werden, ganz auf ähnliche Weise, wie dieſs mit den beiden schon bekannten typischen Formen aus dem Propylen bereits geschehen ist. Aus dem Aethylen oder Elayl würden sich also ein Elaylglycerin von der Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ u[nd] ein der Allylreihe angehöriger Alkohol von der Form[el] [illegible] $\}O_2$ gewinnen lassen. Wir nennen ihn eben[illegible] [w]ie dieſs von Wurtz bereits bei den Glycolen ge[illegible], nach dem Kohlenwasserstoff Elayl, aus dem e[illegible] seyn [illegible] wie der gewöhnliche Allylalkohol [illegible] lich Elallylalkohol, sein Radical al[illegible] auch geschehen könnte Aethally[illegible]

mit der alten Benennung des Cetyls (Aethalyl) verwechselt werden könnte, und uns der Name Elayl ebenso geläufig ist als Aetherin, Aethylen oder Aethen. Dieses Radical Elallyl nun ist in unserer neuen Ammoniumoxydbasis jedem der vier Wasserstoffaequivalente substituirt, so dafs sie *Tetrelallylammoniumoxydhydrat* zu benennen ist. Vorläufig beruht dieser Name allerdings noch auf einer unbewiesenen Annahme. Nach den synthetischen Arbeiten von Berthelot, Wurtz, Cahours und Hofmann aber hat sie sichere Aussicht auf Bestätigung.

Die Entstehung der neuen Basis aus dem Aldehydammoniak ist durch nachstehende Gleichung auszudrücken:

$$4\,(C_4H_4O_2 + NH_3) \text{ oder } N_4C_{16}H_{28}O_8 = 3NH_3 + 6HO + NC_{16}H_{13}O_2$$

$$\text{oder } N\,(C_4H_3)^4\,O + HO.$$

Wir haben die folgenden Verbindungen der Basis dargestellt und gröfstentheils auch analysirt.

*Tetrelallylammoniumchloridhydrat.* Es fällt als brauner, flockiger Niederschlag, wenn zu der in absolutem Alkohol gelösten Substanz Chlorwasserstoffsäure in absolutem Alkohol gesetzt wird, doch darf letztere hierbei nicht im Ueberschusse angewendet werden, da der Niederschlag sich sonst wieder löst. Ebenso bildet er sich nicht, wenn der Alkohol eine gewisse Portion Wasser enthält. Auf dem Filtrum kann der Niederschlag gesammelt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen, nachher in Wasser gelöst und durch Verdampfen desselben die Verbindung in der zum Aufbewahren [illegible]metsten [illegible] erhalten werden. Wir bekamen sie a[illegible]g rei[illegible] Lösen der Basis in überschüssiger [illegible] Ch[illegible]toffsäure und Verdampfen der Fl[illegible] Wie[illegible] Wasser [illegible]ermaliges Verd[illegible] oll[illegible]säure a[illegible] ist. Völlig [illegible] Chlorve[illegible]ne unkrystal[illegible]nne, [illegible] Lichte mehr [illegible]olett[illegible]asse von star[illegible]aft z[illegible] Flüssigkeit an ver[illegible] noch nicht. Mit

Schwefelsäure übergossen entwickelt sie reichlich Chlorwasserstoffsäure. Sie reagirt völlig neutral. Ihr Chlorgehalt läfst sich durch Niederschlagen mit Silberlösung bestimmen, doch scheidet sich das Chlorsilber nur auf Zusatz von viel Salpetersäure nach Erhitzen bis beinahe zum Sieden und langem Stehen vollständig ab. Wir unternahmen zwei Chlorbestimmungen und eine Verbrennungsanalyse, welche im Sauerstoffstrom mit einer Mischung von Bleioxyd und Kupferoxyd und vorgelegten Kupferspähnen ausgeführt wurde.

Folgendes sind die Ergebnisse der drei Analysen:

I. 0,2519 Grm. Substanz, zwischen 120° und 140° getrocknet, gaben 0,2189 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,05412 Grm. Chlor oder 21,48 Proc.

II. 0,4841 Grm. gaben 0,4156 Grm. Chlorsilber oder 0,10275 Grm. Chlor = 21,23 Proc.

III. 0,1352 Grm. lieferten nach der Verbrennung 0,2860 Grm. Kohlensäure oder 0,0708 Grm. Kohlenstoff = 57,69 Proc. und 0,0942 Grm. Wasser oder 0,0105 Grm. Wasserstoff = 7,77 Proc.

Die Zahlen entsprechen der Formel

$$N(C_4 H_3)^4 Cl + HO.$$

| | Berechnet. | | Gefunden. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| $C_{16}$ | = 96 | = 57,66 | — | — | 57,69 |
| $H_{13}$ | = 13 | = 7,81 | — | — | 7,77 |
| N | = 14 | = 8,41 | — | — | — |
| Cl | = 35,5 | = 21,32 | 21,48 | 21,23 | — |
| O | = 8 | = 4,80 | — | — | — |
| | 166,5 | 100,00. | | | |

*Tetrelallylammoniumplatinchlorid* entsteht als unkrystallinischer flockiger Niederschlag von gelbbrauner Farbe, wenn eine wässerige Lösung der vorigen Verbindung oder eine Lösung der Basis in überschüssiger Salzsäure mit Platinchlorid versetzt wird. Es ist selbst in Wasser ganz unlöslich, schmilzt beim Erhitzen, bläht sich dann auf und verbrennt leicht unter Zurücklassung eines aufserordentlich lockeren, doch ziemlich fest zusammenhängenden Platin-

schwammes, der sich vorzüglich zum Entzünden des Wasserstoffgases eignet.

Die bei 150° getrocknete Verbindung ergab:

I. In 0,3678 Grm. nach dem Verbrennen 0,1124 Grm. Platin = 30,56 Proc.

II. In 0,1680 Grm. Substanz 0,0515 Grm. Platin = 30,65 Proc.

III. In 0,2963 Grm. Substanz 0,0909 Grm. Platin = 30,68 Proc.

Diese Zahlen bestätigen die Formel

$$N(C_4 H_5)^4 Cl + Pt Cl_2,$$

welche 30,14 Proc. Platin verlangt.

Bei nur 110° bis 120° getrocknet hält der Niederschlag noch ein Aequivalent Wasser zurück, denn die Analyse ergab in 0,2922 Grm. Substanz 0,0850 Grm. Platin oder 29,09 Proc.

Die Formel fordert 29,33 Proc. Dieses Tetrelallylammoniumplatinchloridhydrat war die Form, unter welcher v. Babo die Basis analysirte. Er fand darin aber nur 28,9 und 28,5 Proc. Platin. Seine Substanz war daher nicht ganz rein.

Wird die Lösung des Chlorids der Basis mit Goldchlorid versetzt, so fällt ein der Platinverbindung ähnlicher, flockiger, unkrystallinischer Niederschlag. Bei längerem Kochen verschwindet er und macht einem braunen Pulver Platz, welches aus reducirtem krystallinischem Golde besteht. Die Krystalle sind unter dem Mikroskope als Octaeder erkennbar, lassen das Licht grün hindurch, reflectiren es goldig, und sind so grofs, dafs der Niederschlag, in der Flüssigkeit aufgerührt, sie durchaus goldig flimmern macht. Ein Goldspiegel scheint sich bei der Reduction nie zu bilden.

Auch das Silber wird, aber ebenfalls ohne Spiegel, sondern als schwarzbraunes amorphes Pulver, aus seinen Lösungen beim Kochen durch die Basis und ihre Salze reducirt.

Quecksilberchlorid bildet in der Tetrelallylammonium-

chloridlösung ebenfalls einen unkrystallinischen, dunkelbraunen, flockigen Niederschlag. In kochendem Wasser löst er sich ein klein wenig, scheidet sich aber beim Erkalten der heifs filtrirten Flüssigkeit wieder aus.

### Schwefelsaures Tetrelallylammoniumoxyd.

1. *Neutrales.* Es fällt, wenn eine alkoholische Lösung der Basis mit einer zur vollständigen Fällung derselben unzureichenden Menge durch Alkohol verdünnter Schwefelsäure versetzt wird, als brauner, flockiger Niederschlag. War der Alkohol nicht sehr stark, so backt er zu einer schwarzbraunen, zähen Masse zusammen, oder setzt sich, bei Gegenwart von noch mehr Wasser, auch wohl als schwarzbraune Flüssigkeit ab. Auf dem Filter mit absolutem Alkohol ausgewaschen, wurde das Salz zur vollständigen Befreiung von überschüssiger Basis noch einige Male in wenig Wasser gelöst und mit absolutem Alkohol niedergeschlagen, bis dieser vollständig farblos darüber stand. Aus der wässerigen Lösung durch Abdampfen gewonnen, hat es das Aussehen der Chlorverbindung, reagirt auch, wie diese, schwach sauer, zerfliefst aber nicht an der Luft und läfst sich leicht zu einem röthlich chokoladenfarbigen Pulver zerreiben. Es zeigt, in dünnen Lagen eingetrocknet, dieselben radialen Sprünge, wie die Basis selbst und besitzt einen noch gröfseren Glanz. Chlorbarium schlägt aus der wässerigen Lösung alle Schwefelsäure nieder, der Niederschlag ist aber so fein vertheilt, dafs er trotz aller Vorsicht leicht durch das Filter geht. Wir bestimmten in diesem Salze einmal die Schwefelsäure und einmal den Kohlenstoff und Wasserstoff durch ebenso wie bei der Chlorverbindung eingerichtete Verbrennung.

I. 0,6123 Grm. Substanz gaben 0,4164 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,1431 Grm. Schwefelsäure = 23,37 Proc.

II. 0,1664 Grm. lieferten nach dem Verbrennen 0,3450 Kohlensäure oder 0,0941 Grm. Kohlenstoff = 56,56 Proc. und 0,1102 Grm. Wasser oder 0,01224 Grm. Wasserstoff = 7,35 Proc.

Die Zusammensetzung des Salzes mufs daher, wie durch folgenden Vergleich veranschaulicht wird, durch die Formel $N(C_4H_8)^4 O + SO^3$ ausgedrückt werden.

| | Berechnet. | | Gefunden. I. | Gefunden. II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{16}$ | = 96 = | 56,47 | — | 56,56 |
| $H_{12}$ | = 12 = | 7,06 | — | 7,35 |
| N | = 14 = | 8,24 | — | — |
| O | = 8 = | 4,70 | — | — |
| $SO_3$ | = 40 = | 23,53 | 23,37 | — |
| | 170 | 100,00. | | |

Beim Trocknen einer Portion dieses Salzes im Luftbade war die Temperatur zufällig auf 200° gestiegen. Die Substanz war ohne Formveränderung schwarz geworden, ohne indessen zu riechen oder an den Wänden des Platintiegels flüchtige Producte erkennen zu lassen. Der gröfsere Theil löste sich noch im Wasser mit derselben rothbraunen Farbe wie früher; eine schwarze, kohleartige Masse blieb zurück. Beim Verdampfen der Lösung schieden sich Krystalle ab, denen des schwefelsauren Ammoniaks durchaus ähnlich. Das Ganze wurde mit verdünnter Kalilauge versetzt, wobei sich ein Niederschlag bildete, der wahrscheinlich unveränderte Basis war, indem sie mit Schwefelsäure ein Salz von ganz denselben Eigenschaften wie das ursprüngliche gab. Die von der Basis abfiltrirte Lösung roch, namentlich beim Erhitzen, nach Ammoniak, welches in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen und durch seine Platinchloridverbindung bestimmt erkannt wurde.

Wird bei der Darstellung des schwefelsauren Salzes die Säure im Ueberschufs hinzugesetzt, so fällt

2. eine *saure* Verbindung. Sie verhält sich wie das neutrale Salz, hat aber eine fuchsbraune Farbe, ohne violetten Stich, reagirt stark sauer und zieht langsam Feuchtigkeit aus der Luft an. Es wurden davon zwei Schwefelsäurebestimmungen gemacht.

I. 0,5514 Grm. Substanz, bei 110° bis 120° getrock-

net, gaben 0,4943 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,1698 Grm. Schwefelsäure = 30,79 Proc.

II. 0,6211 Grm. gaben 0,5522 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,1897 Grm. Schwefelsäure = 30,45 Proc.

Die Formel $2(N(C_4H_3)^4O) + HO + 3SO_3$ verlangt 30,85 Proc. Schwefelsäure.

### Oxalsaures Tetrelallylammoniumoxyd.

Wird eine Lösung von Oxalsäure in absolutem Alkohol zu einer eben solchen der Basis gesetzt, jedoch mit der Vorsicht, dafs letztere überschüssig ist, so fällt das neutrale oxalsaure Salz als flockig brauner Niederschlag. Ebenso gereinigt wie das neutrale schwefelsaure Salz, besitzt es ganz die physikalischen Eigenschaften desselben. Durch Kalk kann die Oxalsäure leicht abgeschieden werden. Wir haben indessen diese Methode zu Ermittelung der Zusammensetzung nicht angewendet, sondern aus Mangel an Substanz nur eine Verbrennungsanalyse gemacht.

Bei 110° getrocknet gaben 0,1182 Grm. Substanz 0,2826 Grm. Kohlensäure oder 0,07707 Grm. Kohlenstoff = 65,20 Proc. und 0,0784 Grm. Wasser oder 0,00871 Grm. Wasserstoff = 7,37 Proc.

Diese Werthe entsprechen der Formel

$$2(N(C_4H_3)^4O) + C^4O^6.$$

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $C_{36}$ | = 216 | = 65,06 | 65,20 |
| $H_{24}$ | = 24 | = 7,23 | 7,37 |
| $N_2$ | = 28 | = 8,43 | — |
| $O_8$ | = 64 | = 19,28 | — |
| | 331 | 100,00. | |

Wird Oxalsäure im Ueberschusse mit der Basis zusammengebracht, so entsteht in alkoholischen Lösungen kein Niederschlag, da sich ein saures Salz bildet. Um es rein, unvermengt mit freier Oxalsäure zu erhalten, mischt man die Lösungen von Basis und Säure zunächst so, dafs das neutrale Salz gefällt wird und fügt dann noch etwas freie Oxalsäure hinzu. Es löst sich mehr und mehr von dem

Niederschlag auf; man mufs mit dem Zusetzen von Säure indessen aufhören, ehe noch nach längerem Stehen und häufigem Umrühren der Niederschlag ganz verschwunden ist. So kann man durch Filtration beide Verbindungen zu gleicher Zeit gewinnen. Getrocknet ist das saure Salz eine unkrystallinische, schwarzbraune, sauer reagirende, glänzende Masse, welche stark hygroskopisch ist. Zur Analyse stand uns keine genügende Menge zu Gebote.

Auch die Weinsteinsäure giebt ein in Alkohol nicht, wohl aber in Wasser lösliches, dunkelbraunes, glänzendes und wenig hygroskopisches, neutrales Salz, wenn bei seiner Darstellung die Basis im Ueberschusse angewendet wird. Die gerbsaure Verbindung ist selbst im Wasser unlöslich und von rothbrauner Farbe.

Bei der Zersetzung eines Theiles des Aldehydammoniaks durch Wärme stieg einmal die Temperatur so hoch, dafs die Entwicklung brenzlicher Producte begonnen hatte. Der gröfste Theil der schon gebildeten Basis war allerdings unzersetzt, indessen opferten wir ihn für eine Untersuchung der Producte der trockenen Destillation. Diese wurde aus einem gläsernen Kolben im Sandbade, mit mehreren vorgelegten Condensationsflaschen langsam eingeleitet. Die flüssigen Producte verdichteten sich in den beiden ersten Vorlagen als ölige oder theerige Masse und wenig Wasser, aufserdem aber gingen ammoniakalische Gase über, welche in Salzsäure in einem dritten Gefäfse aufgefangen wurden. In dem Kolben blieb eine glänzend schwarze Kohle zurück.

Zuerst nahmen wir die in der dritten Vorlage befindliche Salzsäure in Arbeit, der wir das wässerige Destillat beifügten. Nach dem Verdampfen war der schwach brenzliche Geruch fast ganz geschwunden und eine krystallinische weifsliche Masse zurückgeblieben. Durch öfteres Umkrystallisiren und Entfärben mit Thierkohle erhielten wir sie vollständig weifs. Ein kleiner Theil wurde mit Kalilauge übergossen und erhitzt; er entwickelte Ammoniak, in welchem übrigens der empyreumatische Geruch von Neuem stärker wahrzunehmen war. Der gröfste Theil des Salzes

wurde darauf mit Platinchlorid und Alkohol versetzt; ein gelber, krystallinischer Niederschlag, dem Platinsalmiak völlig ähnlich, fiel zu Boden. Bei 100° getrocknet ergaben 0,3901 Grm. Substanz nach dem Glühen 0,1716 Grm. Platin = 44,0 Proc. Es war damit erwiesen, dafs das farblose Salz gewöhnlicher Salmiak ohne bestimmbare Mengen anderer Basen gewesen, denn Ammoniumplatinchlorid enthält 44,2 Proc. Platin.

Das braune ölige Destillat hatte einen sehr brenzlichen Geruch und entschieden basische Reaction, und löste sich zum gröfsten Theile in Salzsäure. Kali und Ammoniak brachten in dieser Lösung zuerst eine gelbliche, milchige Trübung hervor, die aber bei einigem Stehen, unter Absatz brauner, im Wasser nicht löslicher öliger Tropfen, sich wieder klärte. Die ganze Menge des Destillates wurde nun mit Salzsäure behandelt, das Gelöste von dem theerigen Rückstand abfiltrirt und im Wasserbade verdampft, wobei es noch viel dunkler wurde. Zur völligen Trockne konnte es nicht gebracht werden, löste sich aber nun nicht mehr vollständig in Wasser, ja selbst nicht in Salzsäure. Aus der ganzen Masse wurden die Basen durch Kali niedergeschlagen, mehrmals durch Schütteln mit Wasser ausgewaschen und endlich damit destillirt. Es ging zunächst mit den Wasserdämpfen ein auf dem Wasser schwimmendes und später ein schwereres, untersinkendes Oel über; beide waren gelblich, das leichtere jedoch heller gefärbt als das schwerere. Mit beiden wurden dieselben Versuche zur Reinigung und Darstellung einer analysirbaren Verbindung gemacht, beide verhielten sich dabei fast gleich und keine führte zu dem gewünschten Resultate. Schon beim Stehen dunkelten sie allmählich, sehr schnell aber beim Lösen in Säuren und Verdampfen, ganz gleichgültig, bei welcher Temperatur dieses vorgenommen wurde. Es trat hier der schon vorher beobachtete Fall wieder ein; die nicht ganz zur Trockne verdampfbare Masse löste sich nicht mehr ganz in Wasser oder Salzsäure auf, sondern liefs ein schwarzbraunes, amorphes, auch in Alkohol unlösliches Pulver zurück. Wir

schlugen aus der wässerigen Lösung die Basen von Neuem durch Kali nieder, in der Hoffnung, sie nun rein zu erhalten. Die über dem öligen Bodensatz stehende Flüssigkeit roch schwach ammoniakalisch. Nach abermaligem Lösen in Salzsäure, dem ein sorgfältiges Auswaschen vorangegangen war, und Verdunsten der Lösung zeigte sich dieselbe, nun schon öfters beobachtete Erscheinung. Zugleich hatte sich in der schmierigen Masse reichlich ein helleres Pulver abgeschieden, welches unter dem Mikroskope sich farblos und krystallinisch zeigte. Es wurde durch Abpressen in Fliefspapier von dem in dasselbe eindringenden Syrup getrennt, letzterer durch Salzsäure unter Rücklassung des schwarzen Pulvers auf und in dem Papier, wieder ausgezogen und von Neuem verdunstet, mit ganz demselben Erfolge. Die einzelnen Ausbeuten an Krystallen wurden gesammelt und durch Umkrystallisiren und Entfärben mit Thierkohle möglichst gereinigt. Sie waren dann auch fast weifs geworden und schwärzten sich etwas, auf dem Platinbleche erhitzt, vor der vollständigen Verflüchtigung. Wir hielten sie daher für die Chlorverbindung einer eigenthümlichen ammoniakalischen organischen Basis und führten sie Behufs der Analyse in die Platinchloridverbindung über. Sie fiel aus wässeriger Lösung langsam, viel schneller bei Zusatz von Alkohol krystallinisch nieder und war von hellgelber Farbe, dem gewöhnlichen Platinsalmiak ganz ähnlich. Bei 110° getrocknet, wurde eine gewogene Menge, 0,2295 Grm, in ein Platinschiffchen gebracht und im Verbrennungsapparate im Sauerstoffstrome analysirt. Sie ergab 0,0040 Grm. Kohlensäure oder 0,0011 Grm. Kohlenstoff = 0,48 Proc., ferner 0,0383 Grm. Wasser oder 0,00425 Grm. Wasserstoff = 1,85 Proc. und 0,1024 Grm. Platin = 44,61 Proc. Wir hatten es also mit gewönlichem, nicht ganz reinem Platinsalmiak zu thun, denn dieser enthält 1,79 Proc. Wasserstoff und 44,22 Proc. Platin. Der geringe Kohlenstoffgehalt rührte jedenfalls nur von unwesentlichen, bei den geringen uns zu Gebote stehenden Quantitäten nicht ganz entfernbaren Verunreinigungen her. Hier wurde die Untersuchung aufge-

geben. Das Material war nach und nach unter Bildung von Ammoniak und schwarzbraunem Pulver fast verschwunden. Die einzige Methode, zur Kenntnifs der Natur und Zusammensetzung der Substanzen zu gelangen, bleibt wohl die, mit grofsen Massen arbeitend die einzelnen öligen Basen, deren mindestens zwei vorhanden zu seyn scheinen, durch fractionirte Destillation bei möglichstem Luftabschlufs zu trennen und farblos zu gewinnen, sie dann in Salzsäure zu lösen und nun augenblicklich mit Platinchlorid, mit dem sie unlösliche flockige Verbindungen geben, zu fällen, schnell zu trocknen und zu analysiren.

Von Jacob Natanson ist vor einigen Jahren [1]) eine Arbeit über ein organisches Ammoniumoxyd veröffentlicht worden, zu welcher unsere Untersuchung in die innigste Beziehung tritt. Er stellt seine Basis durch Erhitzen von Elaylchlorür mit Ammoniak auf 150° im Oelbade als gelbe zähe Masse von der Zusammensetzung $N\left\{\begin{matrix} C_4 H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right. O + HO$ dar. In ihren Eigenschaften bieten die Natanson'sche und unsere Basis viele Aehnlichkeiten. Beide sind unkrystallinisch und gefärbt. Ihre neutralen Salze sind, mit Ausnahme der äufserst hygroskopischen Chlorverbindungen, durch starken Alkohol fällbar, unlöslich in Aether und reagiren schwach sauer; beide reduciren Gold und Silber aus ihren Lösungen. Freilich ist die Natanson'sche Basis als solche viel kräftiger als die unserige, welche nur schwach alkalisch reagirt, nicht das Ammoniak aus dessen Verbindungen austreibt, sondern im Gegentheil durch Ammoniak selbst abgeschieden wird, und sich nicht mit Kohlensäure verbindet. Natanson benennt seine Substanz »*Acetylammoniumoxyd*«, indem er das Radical $C_4 H_3$ noch als das der Essigsäure ansieht. Seine für diese Ansicht angeführten Beweise haben nach unserer Meinung keine zwingende Kraft, auch nicht der, dafs aus dem Chlorid seiner Basis durch salpetrigsaures Silberoxyd Aldehyd erzeugt wird. Wir haben es hier mit der Synthese des complicirteren Radicales

1) Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd 92, S. 48.

$C_4 H_3 O_2$ aus dem einfacheren $C_4 H_3$ zu thun, die ja gegenwärtig nach Berthelot's und Anderer Arbeiten dieser Richtung nichts Wunderbares mehr haben kann. Im Gegentheile spricht die Bildung des »Acetylammoniumoxydes« aus dem Elaylchlorür entschieden für unsere Ansicht und für die Nothwendigkeit der Umänderung seines Namens in *Elallylammoniumoxyd.*

Zwischen diesen beiden jetzt bekannten, durch Substitution des Wasserstoffes durch das Radical $C_4 H_3$ entstandenen Ammoniumoxydbasen müssen noch zwei liegen, die bis jetzt noch nicht gefunden sind: das Di- und Trielallylammoniumoxyd. Wie aus dem nichtflüchtigen Elallylammoniumoxyd durch Destillation nach Natanson [1]) das Elallylamin entsteht, so wird höchst wahrscheinlich in den Producten der trockenen Destillation unseres Tetrelallylammoniumoxydhydrates mindestens das Trielallylamin, wenn nicht auch sogar noch das Dielallylamin enthalten seyn, aus denen sich dann wieder durch Verbindung mit Wasser das Di- und Trielallylammoniumoxydhydrat gewinnen lassen müfsten. Wir zweifeln nicht, dafs diefs bei Wiederholung unserer Versuche mit der durch unsere Erfahrungen gebotenen Vorsicht gelingen wird.

1) Ann d. Chemie u. Pharm. Bd. 98, S. 291.

## VII. *Einige Bemerkungen über die chemische Constitution der Amphibole und Augite, besonders in Bezug auf Rammelsberg's neueste Analysen hiehergehöriger Species; von Th. Scheerer.*

(Aus d. Bericht der K. Sächs. Gesell. vom Hrn. Verf. übersandt).

---

In seinem reichhaltigen *System of Mineralogy* hat Dana, nach dem Vorgange Hermann's u. A., die chemischen Formeln einiger Mineralien dadurch wesentlich vereinfacht und zum Theil auch in bessere Uebereinstimmung mit den betreffenden Krystallformen gebracht, dafs er in gewissen Fällen $\dddot{R}$ isomorph mit $3\dot{R}$ setzt. Einen Beleg für den guten Erfolg dieser Annahme giebt uns unter anderen der Spodumen, dessen augitische Form mit seiner chemischen Constitution

$$\dot{R}^3 \dddot{S}^2 + 4 \dddot{Al} \dddot{Si}^2$$

in Harmonie gebracht wird, sobald man $\dddot{Al}$ isomorph mit $3\dot{R}$, also $\dddot{Al}\dddot{Si}^2$ isomorph mit $\dot{R}^3 \dddot{Si}^2$ setzt, wodurch dann jene Formel zu dem gewöhnlichen Augit-Schema

$$\dot{R}^4 \dddot{Si}^2$$

zusammenschrumpft. Gewifs kann man einer solchen Auffassung nur beistimmen, und ich habe daher bereits vor einiger Zeit diesen neuen Fall des polymeren Isomorphismus willkommen geheifsen [1]).

Rammelsberg hat das Verdienst, in seiner Arbeit »Ueber die krystallographischen und chemischen Beziehungen von Augit und Hornblende, sowie von verwandten Mineralien« [2]) durch wiederholte Analysen des Akmit, Aegi-

1) v. Liebig, Poggendorff und Wöhlers Handwörterbuch, 2. Auflage des I. Bandes, Artikel *Akmit*. Nebst dem Artikel *Agalmatolith* in einer besonderen, kleinen Brochüre erschienen.

2) Pogg Ann. Bd. 103, S. 273; sowie in den Monatsberichten der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Gesammtsitzung am 14. Febr. 1858.

rin, Babingtonit und Arfvedsonit bewiesen zu haben, dafs auch in diesen Mineralien 1 At. $\dddot{Fe}$ die Rolle von 3 At. $\dot{R}$ spielt. Aufserdem aber hat derselbe zu zeigen gesucht, dafs dieser, nach meiner Ansicht, in *einigen* Mineralspecies zur Geltung kommende, besondere Fall des Isomorphismus in der Amphibol- und Augit-Gruppe eine *durchgreifende* Rolle spiele, ja dafs dadurch beide Gruppen chemischerseits *identisch* würden, indem sich alsdann für *sämmtliche Amphibole und Augite die Augitformel* annehmen liefse.

Unläugbar wäre diefs eine Thatsache von weitreichenden Folgen. Um dieselbe zu beweisen, war Rammelsberg jedoch genöthigt, die obige Regel wesentlich zu modificiren. Nachdem er sich nämlich überzeugt hatte, dafs, wenn bei den Amphibolen und Augiten sowohl $\dddot{Al}$ als $\dddot{Fe}$ isomorph mit 3 $\dot{R}$ gesetzt wird, man zu durchaus keinen annehmbaren Resultaten gelangt, wurde er zur Annahme geführt: nur $\dddot{Fe}$ trete in diesen Mineralien isomorph mit 3 $\dot{R}$ auf, dagegen $\dddot{Al}$ isomorph mit $\dddot{Si}$. Diese Annahme involvirt zwei grofse Unwahrscheinlichkeiten. Erstens: die gewaltsame Trennung zweier notorisch isomorpher, in den vielfachsten Beziehungen chemisch ähnlicher und so zu sagen stets Hand in Hand gehender Körper, Eisenoxyd und Thonerde, von denen hier der erstere zu den elektropositiven, der andere zu den elektronegativen Stoffen gestellt wird. Zweitens: die Annahme der Isomorphie zweier Körper, Kieselsäure und Thonerde, welche notorisch, im gewöhnlichen Sinne, nicht isomorph sind, was sich nicht allein aus ihren morphologischen Verhältnissen als Quarz und Corund, sondern auch aus ihrem vereinten Auftreten als Cyanit, Andalusit u. s. w. zur Genüge ergiebt. *A priori* ist also sicherlich kein Grund aufzufinden, welcher die Hypothese von dem gegensätzlichen Auftreten der Thonerde und des Eisenoxyds, und von dem gleichartigen Auftreten der Kieselsäure und Thonerde plausibel machen könnte. Sehen wir nun zu, was, nach Rammelsberg's Meinung, *a posteriori* für dieselbe sprechen soll.

In der gedachten Arbeit theilt uns Rammelsberg seine analytischen Resultate von 22 verschiedenen Amphibolen mit, nämlich von 4 Tremoliten, 2 Strahlsteinen und 16 gewöhnlichen (thonerdehaltigen und eisenoxydhaltigen) Hornblenden. Indem er die Sauerstoff-Verhältnisse derselben, mit Zugrundelegung der obigen Hypothese, berechnete, ergaben sich die Proportionen

$$(\dot{R} + \ddot{Fe}) : (\dddot{Si} + \ddot{Al})$$
$$= 1 : 2,06 - 2,18 - 2,06 - 1,97 - 2,02 - 2,17 - 2,09 - 2,00 - 2,15 - 2,62 - 2,02 - 2,03 - 2,06 - 1,85 - 2,00 - 1,70 - 1,75 - 2,20 - 1,93 - 2,11 - 2,16 - 1,99.$$

Diese Proportionen hält Rammelsberg für hinreichend übereinstimmend mit dem, der Augitformel $\dot{R}^3 \dddot{Si}^2$ entsprechenden Sauerstoff-Verhältnisse 1 : 2, um daraus Identität zu folgern. Somit ertheilt er sämmtlichen Amphibolen die Augitformel, und gelangt nun rückwärts zu dem Schlusse: daſs Eisenoxyd und Thonerde wirklich die oben gedachten paradoxen Rollen spielen.

Bei solcher Beweisführung kommt natürlich zunächst alles darauf an, inwieweit sich jene 22 Sauerstoff-Proportionen als identisch mit der Proportion 1:2 betrachten lassen. Diesen wesentlichen Umstand wollen wir in dem Folgenden näher untersuchen.

Es entsprechen

| die Formeln | den Sauerstoff-Proportionen $\dot{R} : \dddot{Si}$ |
|---|---|
| 1) $3\dot{R}^4 \dddot{Si}^2 + \dot{R}^3 \dddot{Si}$ . . . . | 1 : 1,75 |
| 2) $\dot{R}^3 \dddot{Si}^2$ (Augit) . . . . | 1 : 2,00 |
| 3) $\dot{R}^3 \dddot{Si}^2 + \dot{R} \dddot{Si}$ (Amphibol) . | 1 : 2,25 |
| 4) $\dot{R}^3 \dddot{Si}^2 + 3 \dot{R} \dddot{Si}$ . . . . | 1 : 2,50 |

Wir wollen uns nun darüber zu einigen suchen, *bis zu welchem Grade* die durch die Analyse gefundenen Sauerstoff-Verhältnisse von einer und der anderen dieser 4 Proportionen *abweichen dürfen*, um doch noch als identisch mit

einer derselben gelten zu können. Vorschlagsweise mögen folgende Gränzwerthe aufgestellt werden.

| | $\dot{R} : \dddot{Si}$ | |
|---|---|---|
| Bei Formel (1) . . . | 1 : 1,70 bis 1,80 | (A) |
| » » (2) . . . | 1 : 1,95 » 2,05 | |
| » » (3) . . . | 1 : 2,20 » 2,30 | |
| » » (4) . . . | 1 : 2,45 » 2,55 | |

Nehmen wir z. B. die Formel 2 (die des Augit), so wird durch die dazu gehörigen Gränzwerthe verlangt, eine Augit-Analyse müsse eine Sauerstoff-Proportion $\dot{R}:\dddot{Si}$ geben, welche zwischen 1:1,95 und 1:2,05 liegt. Die Berechnung zeigt, dafs diese Gränzwerthe folgende Schwankungen in den procentalen Mengen der Kieselsäure, vice versa der Basen, gestatten:

| | Kieselsäure in Procenten | Gestattete Differenz |
|---|---|---|
| 1) bei einem Augit v. d. Formel $\dot{M}g^3\dddot{Si}^2 + \dot{C}a^3\dddot{Si}^2$ | 55,55 bis 56,80 | 1,25 Proc. |
| 2) bei einem Augit (Tremolit) $3\dot{M}g^3\dddot{Si}^2 + \dot{C}a^3\dddot{Si}^2$ | 57,70 bis 59,00 | 1,30 Proc. |

Noch gröfser werden die gestatteten Differenzen dadurch, dafs wir den Analysen einen, zwischen allen Bestandtheilen annähernd gleich vertheilten, Gesammt-Verlust oder ein summarisches Schwanken von 1 Proc. erlauben wollen, wodurch die Differenzen respective bis auf 1,80 und 1,88 Proc. steigen können, das Sauerstoff-Verhältnifs $\dot{R}:\dddot{Si}$ aber immer noch der Formel $\dot{R}^3\dddot{Si}^2$ entspricht. Gewifs ist es nicht zu viel verlangt, dafs Analysen, aus denen man mit Sicherheit die Augitformel ableiten will, eine procentale Menge der Kieselsäure geben müssen, welche bis zu etwa 0,9 Proc. unter oder über der berechneten Kieselsäuremenge liegen, also um etwa 1,8 Proc. schwanken kann. Bei der Aufstellung der obigen Gränzwerthe (*A*) dürften wir daher nicht zu rigorös zu Werke gegangen seyn; wenigstens nicht bei Analysen, welche eine *möglichst scharfe Bestimmung der*

*Kieselsäure* (und Thonerde) zu einem ihrer Hauptzwecke hatten, um als gewichtiges Kriterium zur Entscheidung über eine Hypothese zu dienen, die *einzig und allein hierdurch* einige Nahrung gewinnen könnte.

Vergleicht man nun die Gränzwerthe *A* mit den Rammelsberg'schen Analysen, so findet man, dafs von diesen 22 Analysen in Betreff ihrer Sauerstoff-Proportionen, fallen

| | | |
|---|---|---|
| innerhalb des Bereichs der Formel (1) | 2 | Analysen |
| zwischen Formel (1) und (2) | 2 | » |
| innerhalb des Bereichs der Formel (2) | 7 | » |
| zwischen Formel (2) und (3) | 9 | » |
| innerhalb des Bereichs der Formel (3) | 1 | » |
| zwischen Formel (3) und (4) | 0 | » |
| innerhalb des Bereichs der Formel (4) | 1[1]) | » |
| | 22 | Analysen |

Von 22 Analysen sind es also nur 7, deren Sauerstoff-Proportionen, bei Zugrundelegung der Rammelsberg'schen Hypothese, die Aufstellung der Augitformel (2) zulassen. Betrachten wir diese 7 Analysen in dem Folgenden etwas näher. Sie beziehen sich auf:

1) Tremolit von der Insel Maneetsok in Grönland; mit körnigem Kalk verwachsen. Erlitt beim Glühen einen Gewichtsverlust von 3,33 Proc., über dessen chemische Beschaffenheit (Wasser? Kohlensäure?) wir nichts erfahren, und welcher daher auch bei Berechnung der Sauerstoff-Proportion gänzlich aufser Acht gelassen wurde. Addirt man hierzu den Verlust, welchen die Analyse aufserdem gegeben hat, 0,57 Proc., so erhält man die Summe der unberücksichtigt gebliebenen Procente = 3,90.

2) Grüner durchsichtiger, krystallisirter Strahlstein vom Greiner im Zillerthal, in Talk eingewachsen. Ein Glühverlust von 1,29 Proc. wurde unberücksichtigt gelassen.

1) Die Sauerstoff-Proportion ist 1 : 2,62, fällt also noch etwas über die Gränze von 1 : 2,45 bis 2,55 hinaus.

Verlust bei der Analyse = 0,94 Proc. Summe der unberücksichtigt gebliebenen Procente = 2,23.

3) Pargasit von Pargas. Ueberücksichtigter Glühverlust = 1,10 Proc. Verlust bei der Analyse = 2,70 Proc. [1]), Summe der unberücksicht gebliebenen Procente = 3,80.

4) Hornblende von Bogoslawsk am Ural. Unberücksichtigter Glühverlust = 0,39 Proc. Ein ebenfalls unberücksichtigt gebliebener Titansäuregehalt = 1,01 Proc. Verlust bei der Analyse = 1,73 Proc. Summe der unberücksichtigt gebliebenen Procente = 3,13.

5) Hornblende von Pargas. Unberücksichtigter Glühverlust = 0,52 Proc. Verlust bei der Analyse = 1,00 Proc [2]). Summe der unberücksichtigt gebliebenen Proc. = 1,52.

6) Hornblende von Brevig. Unberücksichtigter Glühverlust = 0,48. Desgleichen Titansäuregehalt = 1,01 Proc. Verlust bei der Analyse = 1,37. Summe der unberücksichtigt gebliebenen Procente = 2,86.

7) Hornblende vom Stenzelberg im Siebengebirge. Unberücksichtigter Glühverlust = 0,48 Proc. Desgleichen Titansäuregehalt = 0,19 Proc. Verlust = 0,33 Proc. Summe der unberücksichtigten Procente = 1,00.

Analysen, wie die von 1, 2, 3, 4 und 6, bei welchen 2,23 bis 3,90 Proc. der Bestandtheile nicht berücksichtigt wurden, eignen sich unmöglich zur Schlichtung einer Streitfrage, die nur durch die schärfsten analytischen Resultate als überhaupt befugt erscheinen kann. Somit bleiben blofs die beiden Analysen 5 und 7 übrig. Bei ersterer wurden 1,52, bei letzterer 1,00 Proc. der Bestandtheile unberücksichtigt gelassen. Diefs mag allenfalls angehen, obwohl 1,52 Proc. schon die Gränze überschreitet, die man hier mit Recht innehalten sollte.

Nachdem nun obige 7 Analysen auf zwei reducirt worden sind, wollen wir versuchen, denselben einigen Zuwachs zuzuführen. Einige andere jener 22 Analysen, von denen wir bei unserer Prüfung ausgingen, fallen mit ihren Sauer-

1) Unter gehöriger Berücksichtigung des Fluors.
2) Desgleichen.

stoff-Proportionen so nahe aufserhalb der von uns gezogenen Gräuzen, dafs es wie eine lieblose Willkür aussehen könnte, wenn wir durchaus streng auf die Erfüllung dieses Maafses bestehen wollten. Durch besondere Umstände kann es vorkommen, dafs, bei einer sonst genauen Analyse, sich das Gewicht eines Fehlers vorzugsweise an *eine* Art der Bestandtheile, an die elektropositiven oder elektronegativen, hängt, wodurch das Gesammt-Sauerstoff-Verhältnifs leicht zu einer verhältnifsmäfsig gröfseren Abweichung gebracht wird. Um auch diesem speciellen Falle Rechnung zu tragen, wollen wir jene Gränzen bis zum doppelten Abstande erweitern, also von 1,95 — 2,05 bis auf 1,90 — 2,10 bringen. Dadurch erhalten wir vor der Hand folgenden Zuwachs [1]).

8) Hornblende von Edenville. (Sauerstoff-Proportion = 1:2,09). Unberücksichtigter Glühverlust = 0,46. Verlust = 1,88. Summe der unberücksichtigten Procente = 2,34.

9) Hornblende von Arendal. (Sauerstoff-Proportion = 1:2,06). Unberücksichtigter Glühverlust = 0,37. Verlust = 0,56. Summe der unberücksichtigten Procente = 0,93.

10) Hornblende von Härtlingen. (Sauerstoff-Proportion = 1:1,93.) Ueberschufs bei der Analyse = 1,28 Proc. Unberücksichtigter Titansäuregehalt = 1,01 Proc.

Die Analyse 8 dürfte für unsere Waage wohl zu leicht, die Analyse 10 aber zu schwer befunden werden. Mithin läfst sich nur allenfalls die Analyse 9 als ein Zuwachs der, der Rammelsberg'schen Hypothese nicht ungünstigen Thatsachen betrachten.

Setzen wir die vier Analysen der, so eben in der An-

1) Die Analysen der Tremolite vom St. Gotthardt und von Gouverneur, welche Sauerstoffwerthe von 2,03 bis 2,09 und von 2,06 ergaben, können hier nicht in Betracht kommen, da diese Amphibole weder Eisenoxyd noch Thonerde enthalten, also zur Schlichtung unserer Streitfrage nichts beizutragen vermögen. Auch bei den oben erwähnten Analysen (1 und 2) des Tremolit v. Maneetsok und des Strahlsteins v. Greiner tritt dieser Umstand noch hinzu.

merkung namhaft gemachten, weder thonerde- noch eisenoxydhaltigen Amphibole aufser Betracht, so ergiebt sich als Endresultat unserer Prüfung:

*Von achtzehn* (18) *Analysen* verschiedener Amphibole, unter denen 2 thonerdehaltige und 16 thonerde- und eisenoxydhaltige, *entsprechen höchstens drei* (3) *Analysen den Anforderungen der Rammelsberg'schen Hypothese.*

Unsere starken Zweifel, die wir schon *a priori* in die Richtigkeit der Rammelsberg'schen Ansichten setzen mufsten, finden wir folglich *a posteriori* in so entschiedener Weise gerechtfertigt, dafs uns die Hypothese unhaltbar erscheint.

Doch suchen wir zu retten, was zu retten ist. Unter den Trümmern einer Hypothese findet man mitunter werthvolle Bruchstücke, die bei anderen System-Gebäuden mit Nutzen als Bausteine verwendet werden können. Wir haben so eben gesehen (s. d. vorhergehende Anmerkung), dafs die, mit den äufseren Charakteren eines Amphibols auftretenden Tremolite vom St. Gotthardt und Gouverneur, welche weder Eisenoxyd noch Thonerde enthalten, annähernd zur Augitformel führen, indem beide die Sauerstoff-Proportion 1 : 2,06 geben. Wahrscheinlich haben wir in diesen Mineralien einen Zuwachs unserer Erfahrung erhalten: dafs die, chemische, Augitsubstanz, aufser in ihrer gewöhnlichen Form, auch in Amphibolform aufzutreten vermag. Ich selbst habe diese, jetzt wohl nicht mehr zu bezweifelnde Thatsache früher mehrfach zu befürworten und mit Beispielen zu belegen gesucht [1]). Allein es würde vielleicht zu vorschnell seyn, wenn wir uns zu dem Schlusse hinreifsen liefsen: *alle* Tremolite seyen, ihrer Mischung nach, Augite, ihrer Form nach, Amphibole. Von Rammelsberg's Analysen vier verschiedener Tremolite stimmen nur die oben angeführten zwei hiermit überein, während sich eine andere entschieden der Amphibolformel nähert. Vor

1) Der Paramorphismus u. s. w. S. 38 u. f. Pogg. Ann. Bd. 89, S. 12 bis 11 und Bd. 91, S. 383 bis 385.

mehreren Jahren analysirte mein dermaliger Assistent Rob. Richter einen nadelförmigen Tremolit vom St. Gotthardt [1]), dessen Zusammensetzung genau der Amphibolformel entsprach. Rammelsberg's Bemerkung, dafs bei älteren Analysen wohl leicht zu viel Kieselsäure gefunden seyn könnte, weil die abgeschiedene Kieselsäure nicht mit Flufssäure auf ihre Reinheit geprüft wurde, kann sich nicht auf die Richter'sche Analyse beziehen, denn dieselbe wurde, wie in der betreffenden Abhandlung angeführt, unter Beobachtung sowohl dieser als anderer unerläfslicher Regeln zur scharfen Bestimmung der Kieselsäure und der Basen vorgenommen, welche ich bereits vor 6 Jahren ausführlich beschrieben [2]) und seit mehr als 12 Jahren bei allen meinen Silicat-Analysen in Anwendung gebracht habe.

Nach dieser kleinen Abschweifung kommen wir wieder auf unseren Hauptgegenstand zurück: auf die chemische Constitution der Amphibole.

Rammelsberg hat sich von zwei, bei der chemischen Constitution der Amphibole in Betracht kommenden Umständen überzeugt, in welchen wir mit ihm vollkommen übereinstimmen, nämlich: 1) dafs es zu keinen annehmbaren Resultaten führt, wenn man Thonerde und Eisenoxyd als *basische* Bestandtheile annehmen wollte, und 2) dafs es ebenso wenig thunlich ist, Thonerde und Eisenoxyd in der Weise als *elektronegative* Stoffe zu betrachten, dafs 1 Atom $\dddot{Si}$ durch 1 Atom $\dddot{Al}$ und $\dddot{Fe}$ vertreten werden könne. Nach eingesehener Unzulässigkeit dieser Annahmen wurde Rammelsberg zur Aufstellung seiner Hypothese von den gegensätzlichen Rollen der Thonerde und des Eisenoxyds gebracht.

Nach völliger Abschneidung dieser Défiléen, welche zu dem räthselhaften chemischen Innern der Amphibole führen sollten, und bei der unabläugbaren Gewifsheit, dafs doch auch die Amphibole eine bestimmte chemische Constitution

1) Pogg. Ann. Bd 84, S 353.
2) Pogg. Ann. Bd. 84, S, 324 bis 340.

haben müssen, bleibt uns nichts anderes übrig, als uns dem polymeren Isomorphismus in die Arme zu werfen. Um die Anwendbarkeit der Gesetze desselben auf bestimmte Mineralien zu zeigen, müssen die Analysen dieser Mineralien gewissen Anforderungen entsprechen. Die hier in Rede stehenden Amphibol-Analysen thun diefs gröfstentheils *nicht*, theils wegen der schon oben erwähnten beträchtlichen Verlüste, theils wegen der nicht genauen Wassergehalts-Bestimmungen. In Betreff der letzteren theilt uns Rammelsberg, auf S. 440 seines Aufsatzes, mit: »Der Glühverlust ist der, den das grobe Pulver in mäfsiger Rothglühhitze erleidet, wobei es äufserlich sich nicht verändert. Er beträgt ¼ bis 1 Procent, und besteht wohl nur aus hygroskopischer Feuchtigkeit. Dafs in starker Hitze ein abermaliger stärkerer Verlust von 1 bis 2,3 Procent durch Entweichen von Fluorkiesel und etwas Wasser eintritt, hat schon Bonsdorff gefunden.« Bei einem solchen Verfahren ist natürlich für eine genaue Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers ganz und gar nichts gethan; um so weniger als nicht einmal auf die, in Folge stärkeren und längeren Erhitzens stets mehr oder weniger eintretende Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisen*oxyd* Rücksicht genommen zu seyn scheint, wodurch der Glühverlust entsprechend kleiner ausfällt als er wirklich ist. Auf solche Weise kann man leicht ein Paar Procent Wasser übersehen. Enthält ein wasserhaltiges Silicat zugleich Fluor, so wird dadurch die genaue Bestimmung seines Wassergehaltes allerdings erschwert, aber keineswegs unmöglich. Glücklicherweise enthalten jedoch nur wenige Amphibole beträchtliche Mengen von Fluor; die meisten so gut wie gar keins. In Betreff der von mir angewendeten Methoden zur scharfen Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers in Silicaten, mufs ich auf meine Analysen der Talke und verwandten Mineralien, der Epidote, Vesuviane, des Prosopit u. s. w. verweisen.

Unter solchen Umständen sind nur wenige der gedachten 18 Amphibol-Analysen unmittelbar geeignet, einer genauen Prüfung hinsichtlich der Anwendbarkeit der Gesetze

des polymeren Isomorphismus auf dieselben unterworfen zu werden. Doch möge folgende Uebersicht derselben hier einen Platz finden, bei welcher diefs, so gut es sich thun liefs, wenigstens versucht wurde. Die in Columne I angegebenen Sauerstoff-Proportionen wurden nach den Principien des polymeren Isomorphismus berechnet, $3\dddot{A}l$ und $3\dddot{F}e = 2\dddot{S}i$, und $3\dot{H} = 1\dot{R}$. Ferner wurde hierbei die in einigen Hornblenden von Rammelsberg gefundene Titansäure (bis zu etwas über 1 Procent betragend) dadurch in Rechnung gebracht, dafs der Sauerstoffgehalt derselben dem der Kieselsäure zugelegt wurde. Durch Analysen einiger — im Freiberger Gneus auftretenden — Glimmer, welche bis gegen 3 Proc. Titansäure enthalten, habe ich mich überzeugt, dafs die Titansäure in derartigen Silicaten als eine elektronegative, die Kieselsäure vertretende Substanz zu betrachten seyn dürfte. Endlich sind in Columne II die Gesammtverlüste angeführt, welche die Rammelsberg'schen Analysen gegeben haben.

| | | I. Sauerstoff-Proportion. $(\dot{R}):[\dddot{S}i]$ | II. Verlust oder Ueberschufs in Procenten. |
|---|---|---|---|
| | **Strahlsteine.** | | |
| 1. | St. v. Greiner im Zillerthal | 1 : 1,97 | — 0,94 |
| 2. | St. v. Arendal | 1 : 2,06 | + 0,86 |
| | **Hornblenden.** | | |
| 1. | H. v. Edenville | 1 : 2,18 | — 1,88 |
| 2. | Pargasit | 1 : 1,87 | — 2,70 |
| 3. | H. v. Monroe | 1 : 1,99 | + 0,34 |
| 4. | Carinthin | 1 : 2,59 | — 0,87 |
| 5. | H. v. Ural | 1 : 2,30 | — 1,73 |
| 6. | H. v. Pargas | 1 : 2,18 | — 1,00 |
| 7. | H. von Arendal | 1 : 2,42 | — 0,56 |
| 8. | H. v. Filipstad | 1 : 1,92 | — 2,33 |
| 9. | H. v. Brevig | 1 : 2,40 | — 1,37 |
| 10. | H. v. Fredriksvärn, *a* | 1 : 2,22 | — 1,41 |
| 11. | H. v. Fredriksvärn, *b* | 1 : 2,34 | — 1,30 |
| 12. | H. v. Vesuv | 1 : 2,33 | — 1,22 |
| 13. | H. v. Härtlingen | 1 : 2,37 | + 1,28 |
| 14. | H. v. Cernosin | 1 : 2,35 | + 1,20 |
| 15. | H. v. Honnef | 1 : 2,39 | — 1,66 |
| 16. | H. v. Stenzelberg | 1 : 2,50 | — 0,33 |

Die Betrachtung der Columne II zeigt uns zunächst, dafs von den 16 Hornblend-Analysen nicht weniger als 11 einen Verlust von 1 bis 2,70 Proc. ergeben haben. Da sich bei Analysen wie die Rammelsberg'schen nicht annehmen läfst, dafs diese ungewöhnlich grofsen Verlüste von zufälligen und verschiedenartigen Fehlern herrühren, so werden wir darauf hingewiesen: die gemeinschaftliche Ursache derselben in der analytischen Methode zu suchen. Nun hat aber Rammelsberg *alle* Bestandtheile der Hornblenden — als da sind: Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalkerde, Magnesia, Kali, Natron, Titansäure und Fluor — nach den besten Methoden und gewifs mit seiner bewährten Genauigkeit bestimmt, nur allein, wie wir uns vorhin überzeugten, *mit Ausnahme des Wassers* [1]). Möge uns daher die einstweilige Annahme gestattet seyn, dafs wenigstens derjenige Theil dieser Verlüste, welcher über 0,75 Proc. beträgt, in Wasser bestehe. Wird auch dieses Wasser als basisches in Rechnung gebracht, so verändern sich dadurch die Sauerstoff-Proportionen unserer Hornblenden wie folgt. Zugleich sind dabei die Gesammtwassergehalte angegeben, wie man sie erhält, wenn man die von Rammelsberg gefundenen Wassermengen zu den von uns angenommenen addirt.

| Strahlsteine. | Sauerstoff-Proportion R : [$\dddot{Si}$] | Gesammt-Wasser-gehalt. Proc. | Wasser-gehalt nach Rammelsberg. |
|---|---|---|---|
| 1. St. v. Greiner im Zillerthal | 1 : 1,95 | 1,48 | 1,29 |
| 2. St. v. Arendal | 1 : 2,06 | 2,20 | 2,20 |

1) Doch dürften vielleicht auch Rammelsberg's Bestimmungen des *Eisenoxyduls* (und Eisenoxyds) einer kleinen Correction bedürfen. Man sehe hierüber meine Abhandlung: Bemerkungen über die chemische Constitution der Epidote und Idokrase, in den Berichten der Gesellschaft d. Wissenschaften zu Leipzig, Sitzung am 7. August 1858, und daraus in Erdmann's Journal f. prakt. Chem. Bd. 75, Heft 2.

| Hornblenden. | Sauerstoff-Proportion R : [Si] | Gesammt-Wasser-gehalt. Proc. | Wasser-gehalt nach Rammelsberg. |
|---|---|---|---|
| 1. H. v. Edenville | 1 : 2,13 | 1,59 | 0,46 |
| 2. Pargasit | 1 : 1,80 | 3,05 | 1,10 |
| 3. H. v. Monroe | 1 : 1,99 | 0,59 | 0,59 |
| 4. Carinthin | 1 : 2,57 | 0,41 | 0,29 |
| 5. H. v. Ural | 1 : 2,25 | 1,37 | 0,39 |
| 6. H. v. Pargas | 1 : 2,16 | 0,77 | 0,52 |
| 7. H. v. Arendal | 1 : 2,42 | 0,56 | 0,56 |
| 8. H. v. Filipstad | 1 : 1,85 | 2,38 | 0,80 |
| 9. H. v. Brevig | 1 : 2,36 | 1,10 | 0,48 |
| 10. H. v. Fredriksvärn, *a* | 1 : 2,19 | 1,26 | 0,60 |
| 11. H. v. Fredriksvärn, *b* | 1 : 2,31 | 1,09 | 0,54 |
| 12. H. v. Vesuv | 1 : 2,30 | 0,84 | 0,37 |
| 13. H. v. Härtlingen | 1 : 2,37 | 0 | 0 |
| 14. H. v. Cernosin | 1 : 2,32 | 0,71 | 0,26 |
| 15. H v. Honnef | 1 : 2,31 | 1,70 | 0,79 |
| 16. H. v. Stenzelberg | 1 : 2,50 | 0,48 | 0,48 |

Versuchen wir jetzt, unsere Strahlsteine und Hornblenden, nach der Beschaffenheit ihrer Sauerstoff-Proportionen, in Klassen zu bringen.

*Erste Klasse.* Sauerstoff-Prop. 1 : 1,75.
Gränzwerthe 1,65 bis 1,85.

Pargasit . . . . . 1 : 1,80
H. v. Filipstad . . . 1 : 1,85

*Zweite Klasse.* Sauerstoff-Prop. 1 : 2,00
Gränzwerthe 1,90 bis 2,10.

St. v. Greiner . . . 1 : 1,95
H. v. Monroe . . . 1 : 1,99
St. v. Arendal . . . 1 : 2,06
(H. v. Edenville . . 1 : 2,13)

*Dritte Klasse.* Sauerstoff-Prop. 1 : 2,25.
Gränzwerthe 2,15 bis 2,35.

H. v. Pargas . . . 1 : 2,16
H. v. Fredriksvärn, *a* 1 : 2,19

| | |
|---|---|
| H. v. Ural . . . . | 1 : 2,25 |
| H. v. Vesuv . . . | 1 : 2,30 |
| H. v. Fredriksvärn, *b* | 1 : 2,31 |
| H. v. Honnef . . . | 1 : 2,31 |
| H. v. Cernosin . . | 1 : 2,32 |
| (H. v. Brevig . . . | 1 : 2,36) |
| (H. v. Härtlingen . . | 1 : 2,37) |

*Vierte Klasse.* Sauerstoff-Prop. 1 : 2,50.
Gränzwerthe 2,40 bis 2,60.

| | |
|---|---|
| H. v. Arendal . . . | 1 : 2,42 |
| H. v. Stenzelberg . . | 1 : 2,50 |
| Carinthin . . . . | 1 : 2,57 |

Von der H. v. Edenville bleibt es ungewifs, ob sie zur 2. oder 3. Klasse gehöre, und von den H. v. Brevig und v. Härtlingen [1]), ob sie zur 3. oder 4. Klasse gehören. Die Sauerstoff-Proportionen unserer vier Klassen entsprechen folgenden Formeln:

Erste Klasse $= 3(\dot{R})^3 [\dddot{Si}]^2 + (\dot{R})^3 [\dddot{Si}]$

Zweite Klasse $= (\dot{R})^3 [\dddot{Si}]^2$ (Augit-Formel)

Dritte Klasse $= (\dot{R})^2 [\dddot{Si}]^2 + (\dot{R}) [\dddot{Si}]$ (Amphibol-F.)

Vierte Klasse $= (\dot{R})^3 [\dddot{Si}]^2 + 3(\dot{R}) [\dddot{Si}]$

Es sind diefs dieselben 4 Formeln, welche bereits eingangs dieser Abhandlung aufgestellt wurden.

*Erste Klasse.* Ob der Pargasit und die H. v. Filipstad wirklich eine solche Klasse bilden, oder ob bei der Analyse dieser Mineralien sich Fehler einschlichen, wodurch die Sauerstoff-Proportionen sich beträchtlich von 1 : 2,00 entfernten, läfst sich nicht mit völliger Sicherheit entscheiden. Für die zweite Annahme spricht der bedeutende Fluor-

1) Mit dieser Hornblende scheint es eine eigene Bewandtnifs zu haben. Der damit vorkommende und — wie Sandberger beschrieben hat — auf eigenthümliche Art verwachsene Augit, den Rammelsberg ebenfalls analysirte, giebt fast genau dieselbe Sauerstoff-Proportion, nämlich $(\dot{R}) : [\dddot{Si}] = 1 : 2,34$. Doch hat die Hornblend-Analyse 1,28 Proc. Ueberschufs gegeben, so dafs eine vollkommen scharfe Beurtheilung dieser Verhältnisse vor der Hand nicht möglich ist.

gehalt des Pargasits (2,76 Proc.), welcher die genaue Analyse dieses Minerals jedenfalls sehr erschweren mufste, sowie der von Rammelsberg nicht näher bestimmte Fluorgehalt der H. v. Filipstad.

*Zweite Klasse.* Die Strahlsteine v. Greiner und v. Arendal, sowie die H. v. Monroe sind abermalige Beiträge zu unserer oben gedachten Erfahrung: dafs die Augitsubstanz dimorph ist, indem sie sowohl in Augit-Form als in Amphibol-Form aufzutreten vermag. Namentlich in Betreff der Strahlsteine ist diefs früher schon, sowohl von Rammelsberg als von mir [1]) ausgesprochen worden.

*Dritte Klasse.* Diese umfafst diejenigen Hornblenden, welche, trotz aller Anfechtungen, der alten Amphibol-Formel treu geblieben sind. Die H. v. Fredriksvärn *b*, v. Honnef und v. Cernosin würden wahrscheinlich nicht blofs zwischen den weiteren Gränzen 2,15 bis 2,35, sondern innerhalb der engeren Gränzen 2,20 bis 2,30 mit ihren Sauerstoff-Proportionen fallen, wenn die Wassergehalte dieser Mineralien von uns nicht immer noch um ein wenig, den Bruchtheil eines Procents, zu niedrig angenommen worden wären. Dafür spricht folgende Thatsache. Nach Rammelsberg's Bestimmung ist der Wassergehalt der Hornblende v. Fredriksvärn = 0,54 bis 0,60 Proc. Wir nahmen denselben zu 0,90 bis 0,95 Proc. an. Es ist aber diese Hornblende früher in meinem Laboratorium von Hrn. Capitain v. Kovanko [2]) sehr genau untersucht und der Wassergehalt im Durchschnitt mehrerer nahe übereinstimmender Versuche = 1,85 Proc. gefunden worden. Doch will ich nicht in Abrede stellen, dafs in Stücken, welche nicht ganz von derselben Fundstätte und derselben Art sind, kleine

1) Pogg. Ann. Bd 84, S. 382.

2) Journ. f. pr. Chem. Bd. 65, S. 341. Die hier mitgetheilte Angabe, dafs diese Hornblende 10,24 Eisenoxyd und 9,02 Eisenoxydul enthält, ist vollkommen richtig. Die vor Kurzem von Breithaupt in der Berg- u. hüttenm. Ztg. 1858, No. 1 gemachte Mittheilung eines anderen Verhältnisses zwischen Eisenoxyd und Eisenoxydul bezieht sich auf eine ältere, fehlerhafte Bestimmung dieser beiden Bestandtheile.

Abweichungen vorkommen können, da, wie wir aus den betreffenden Analysen Rammelsberg's und v. Kovanko's ersehen, auch die fixen Bestandtheile etwas differiren. Die Analyse v. Kovanko's giebt die Sauerstoff-Proportion $(\dot{R}) : (\dddot{Si}) = 1 : 2,20$.

*Vierte Klasse.* Die wirkliche Existenz dieser Art von Hornblenden, welche eine Sauerstoff-Proportion 1 : 2,50 besitzen, wird durch die drei mitgetheilten Beispiele höchst wahrscheinlich.

Die an genauen analytischen Resultaten so reiche Arbeit Rammelsberg's liefert uns auch werthvolle Beiträge zur näheren Kenntnifs der chemischen Constitution der Augite. Von dem eigenthümlichen Augit von Härtlingen war bereits, in einer Anmerkung zur Hornblende v. Härtlingen, die Rede. Aufserdem hat Rammelsberg noch Augite vom Aetna, von Schima und vom Laacher See analysirt, und dieselben folgendermafsen zusammengesetzt gefunden.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kieselsäure | 47,38 | 51,12 | 50,03 |
| Thonerde | 5,52 | 3,38 | 3,72 |
| Eisenoxyd | 3,85 | 0,95 | 2,36 |
| Eisenoxydul | 7,89 | 5,45 | 6,65 |
| Manganoxydul | 0,10 | 2,63 | 0,15 |
| Kalkerde | 19,10 | 23,54 | 22,85 |
| Talkerde | 15,26 | 12,82 | 13,48 |
| Glühverlust | 0,43 | — | — |
| | 99,53 | 99,89 | 99,24 |

Daraus ergeben sich, nach unserer Theorie, die Sauerstoff-Verhältnisse:

$$\left.\begin{array}{l} 27,09 : 13,46 = 1 : 2,01 \\ 27,77 : 13,61 = 1 : 2,04 \\ 27,58 : 13,38 = 1 : 2,06 \end{array}\right\} = \dot{R}^3 \, [\dddot{Si}]^2$$

woraus hervorgeht, dafs die chemische Constitution dieser Augite sich ebenfalls in vollkommener Harmonie mit den Principien des polymeren Isomorphismus befindet.

Als Endresultat sämmtlicher, von uns hier angestellten Prüfungen und Betrachtungen ergiebt sich: *dafs die Ram-*

*melsberg'sche Arbeit vielfache Beiträge zur näheren Kenntnifs des polymeren Isomorphismus geliefert und diejenigen Ansichten über die Augite und Amphibole bestätigt hat, welche ich unter Anderem in meinem Paramorphismus (S. 38) entwickelt habe.*

---

## IX. *Brochantit aus Nassau; von F. Sandberger*

Zwischen Obernhof und Nassau an der Lahn setzen Gangtrümmer durch die schieferigen Schichten des Spiriferensandsteines, welche die Fortsetzung des berühmten Holzappeler Gangzuges bilden, dessen Erzreichthum bereits seit Jahrhunderten durch den Bergbau ausgebeutet wird. Diese Trümmer bestehen aus weifsem Fettquarze, in welchem Kupferkies und Bleiglanz, theils isolirt, theils mit einander gemengt, und Eisenspath vorkommen. Am Ausgehenden finden sich dann die Producte der Zersetzung dieser Körper und der Einwirkung derselben auf das Nebengestein, von denen ich schon früher (Jahrb. des nass. Vereins für Naturkunde VII, S. 264) Malachit, Allophan in warzigen und traubigen Gestalten, so wie Aragonit beschrieben habe, welcher theils in reinen schneeweifsen Rosetten und spiefsigen Krystallen, auf einem dünnen Ueberzuge von Brauneisenstein aufliegend, theils in hell spangrünen oder nahezu himmelblauen, durch kohlensaures Kupferoxyd gefärbten Rinden vorkommt.

Bekanntlich zersetzen sich kalkhaltige Eisenspathe in der Weise, dafs das kohlensaure Eisenoxydul in Oxydhydrat oder Brauneisenstein übergeht, den ich, weil die Zersetzung aller Eisenoxyd oder Oxydul enthaltenden Mineralkörper unter den gewöhnlichen Bedingungen der Oxydation in der Natur mit der Bildung desselben endigt, als die stabile Form des Eisens in der Natur zu bezeichnen pflege, wäh-

rend der kohlensaure Kalk sich als solcher, und etwaiger Gehalt an Manganoxydul als Wad, Psilomelan oder Pyrolusit ausscheidet, deren Gegenwart auch bei einer innigen Mengung mit dem Brauneisenstein überaus leicht durch die Löthrohrprobe und die Chlorentwickelung mit Salzsäure erkannt werden kann. Ein eclatantes Beispiel dafür bieten die steyerischen und kärnthener Eisenspathlagerstätten. Aber aufser dem Eisenspath ist auch Bleiglanz und Kupferkies der oben erwähnten Gangtrümmer in neue Körper umgewandelt. So erscheint fast jedes Trümchen, in welchem Kupferkies und Bleiglanz gemeinschaftlich vorkommen, von einer himmelblauen, fettglänzenden Rinde eingefafst, deren Untersuchung sie als Bleilasur, $\dot{Pb}\dddot{S} + \dot{Cu}\dot{H}$, ergiebt, indem der Körper auf Kohle, aufser der Schwefelreaction, ein Bleikorn und einen Bleioxydbeschlag liefert, und sich in Ammoniak mit Zurücklassung eines weifsen schweren Pulvers zu einer lasurblauen Flüssigkeit auflöst. Auf dieser Substanz, oder auf dünnen Ueberzügen von Brauneisenstein oder Aragonit sitzt dann ein smaragdgrünes Mineral in strahligen, seidenglänzenden Aggregaten oder, wiewohl weit seltener, in glasglänzenden, dunkelgrünen Krystallen, welches mir von Hrn. Berg- und Hüttenwerks-Director E. Raht zu Holzappel in einer kleinen Suite zur Untersuchung gütigst mitgetheilt wurde. Ich fand an den Krystallen die Flächen $\infty P \,.\, \infty \breve{P} \infty$ und $\breve{P} \infty$ des rhombischen Systems, ohne jedoch diese Bestimmung bei der Kleinheit der Krystalle und der starken vertikalen Streifung von $\infty P$ durch Messung controliren zu können. Eine Prüfung vor dem Löthrohre ergab Kupfer und Schwefelsäure, und ich mufste daher in dem grünen Körper das so sehr selten in der Natur vorkommende basisch schwefelsaure Kupferoxyd, den Brochantit Levy's, vermuthen, über dessen Zusammensetzung nach den bis jetzt vorliegenden Analysen noch nicht mit voller Sicherheit geurtheilt werden konnte.

Ich übergab daher eine angemessene Quantität des Minerals dem Assistenten am chemischen Laboratorium des

Polytechnicums, Hrn. H. Risse, welcher unter Leitung des Hrn. Hofrath Weltzien nachstehende Analysen ausführte. Es war leider nicht möglich, die sehr dünnen Ueberzüge des Brochantits absolut von dem anhängenden Brauneisenstein zu trennen und es wurde deshalb Kupfer und Schwefelsäure in ungewogenen Mengen bestimmt und erhalten:

I. 0,3030 $\dot{C}u$ und 0,2489 $\dot{B}a\,\dddot{S}$ entspr. 0,0854 $\dddot{S}$,

II. 0,2153 $\dot{C}u$ » 0,1700 $\dot{B}a\,\dddot{S}$ » 0,05838 $\dddot{S}$,

woraus sich das Verhältnifs von $\dot{C}u$ zu $\dddot{S} = 7:2$ ergiebt.

Eine dritte Analyse, mit 0,0851 Grm. des über Chlorcalcium getrockneten Minerals ausgeführt, ergab:

0,01120 $\dot{H}$
0,01497 $\dddot{S}$ entspr. 0,0436 $\dot{B}a\,\dddot{S}$
0,05350 $\dot{C}u$
0,00460 $\dddot{F}e$
0,00170 unlösl. Rückstand (Nebengestein).

Berechnet man das Eisenoxyd als $\dddot{F}e^2\,\dot{H}^3$ und bringt es nebst dem Rückstand in Abzug, so bleibt als Zusammensetzung des Minerals:

$\dot{C}u$ 0,05350 = 67,8 Proc.
$\dddot{S}$ 0,01497 = 19,0 Proc.
$\dot{H}$ 0,01043 = 13,2 Proc.,

entsprechend der Formel $\dot{C}u^7\,\dddot{S}^2 + 6\dot{H}$, welche bei der Berechnung giebt:

7 $\dot{C}u$ = 280 = 67,6 Proc.
2 $\dddot{S}$ = 80 = 19,3 Proc.
6 $\dot{H}$ = 54 = 13,1 Proc.

Die Analyse ergab überdiefs Spuren von Chlor; es liefs sich nicht direct entscheiden, ob diefs von der Beimischung einer sehr geringen Quantität Smaragdochaloit herrühre oder mit zu der Zusammensetzung des Brochantits gehöre. Da sich Kupferoxyd und Schwefelsäure in allen drei Analysen constant wie 7 : 2 verhalten, so wird man wohl die Formel,

insofern sie sich auf diese beiden Bestandtheile bezieht, als definitiv betrachten können, während die Wasserbestimmung wegen des beigemengten Brauneisensteines noch nicht über alle Zweifel erhaben ist.

Vergleicht man das hier mitgetheilte Resultat mit den bisherigen Analysen des Brochantits von Retzbanya von Magnus (diese Ann. XIV, 141) und des sog. Krisuvigits von Island von Forchhammer (Journal für practische Chemie XXX, S. 396), so ergiebt sich eine hinreichend grofse Uebereinstimmung, um keinen Zweifel über die Identität sämmtlicher Körper zu lassen. Die Analyse des Krisuvigits pafst vortrefflich auf meine Formel, während die von Magnus mit unreinem Material gemacht ist und nicht einem eigenen isomorphen Minerale zugehört, da Zinnoxyd nicht als Vertreter von Kupferoxyd betrachtet werden kann. Beide Vorkommen habe ich nicht mineralogisch untersuchen können, wohl aber dasjenige von Cumberland, wo der ganz mit dem nassauischen übereinstimmende Brochantit sich mit Mimetesit, Ziegelerz und Kupferkies, aus welchem man ihn direct entstehen sieht, in Spalten eines Quarzganges findet, dessen Schwerspath, in Quarzpseudomorphosen verwandelt, die Drusenräume füllt.

Es bleibt noch übrig, die wahrscheinliche Entstehung des nassauischen Brochantits kurz zu beleuchten.

Dafs er sich aus Kupferkies unter gleichzeitiger Ausscheidung von Brauneisenstein bildet, ist nach dem steten Zusammenvorkommen mit beiden wohl unzweifelhaft; aber es würde räthselhaft seyn, warum sich basisch schwefelsaures Kupferoxyd statt neutrales bildet, wenn man nicht annehmen dürfte, dafs sich der mitauftretende kohlensaure Kalk mit dem letzteren zersetzte, jedoch die Quantität desselben nicht hinreichte, um sämmtliche Schwefelsäure an Kalk zu binden, und dafs daher basisch schwefelsaures Kupferoxyd, Malachit und Gyps gebildet wurde, welcher letztere in Folge seiner Löslichkeit gröfstentheils ausgewaschen worden seyn mag.

Carlsruhe, d. 9. December 1858.

## X. *Neugebildete Sanidin-Krystalle*[1]) *in Folge von Gesteinsverwitterung; vom Bergrath Dr. Jenzsch.*

(Aus dem lithologischen Laboratorium im Herzoglichen Schlosse zu Siegleben bei Gotha.)

Wenn namentlich, wie ich es schon in meiner Abhandlung »Lithologie, die Basis der rationellen Geologie«[2]) aussprach, das genaue Studium der verwitterten und in der Verwitterung begriffenen Gesteine oft viel Aufschlüsse über die Natur ihrer Gemengtheile giebt, so mufs man sich doch hüten, *alle* in den verwitterten Gesteinsmassen inneliegenden Krystalle ohne Weiteres für ursprünglich dem Gesteine zugehörige Gemengtheile zu halten, denn zuweilen bilden sich in den bei der Gesteinsverwitterung erzeugten thonigen und lehmigen Massen secundäre Mineralien.

Ohne weiter einzugehen auf die übrigen, den Melaphyr zusammensetzenden Gemengtheile, welche sich in den frischeren Abänderungen unter dem Mikroskope als solche erkennen lassen, und unter denen sich besonders zahlreiche nadelförmige Zwillings- und Drillings-Krystalle, wohl auch Vierlinge eines plagioklastischen Felsites auszeichnen, sey hier nur erwähnt, dafs ich weder in den Zwickauer noch in den Thüringer Melaphyren die Sanidin oder glasiger Feldspath genannte Orthoklas-Varietät als Gemengtheil beobachtete, wohl aber traf ich häufig porphyrartig in der scheinbar dichten Melaphyrgrundmasse gröfsere oder kleinere Krystalle des gemeinen Orthoklases.

Oft findet man regelmäfsige Verwachsungen desselben nach dem bekannten Gesetze der Ellnbogner (Carlsbader) Zwillinge.

1) In seinem Lehrbuche der chemischen und physikalischen Geologie Bd. II, S. 2191 beschreibt Hr. G. Bischof frisch gebildete Sanidin-Krystalle im Trachyt-Conglomerate am Langenberge, vom Lutterbach und vom Scharfenberge. D. Verf.

1) C. v. Leonhard, N. Jahrb. d Mineralogie 1858, Heft 5.

Fängt der Melaphyr an zu verwittern, so gelingt es zuweilen, die in angehender Verwitterung begriffenen Orthoklas-Krystalle aus der sie umgebenden Grundmasse auszulösen.

Ist durch die fortgeschrittene Verwitterung der Melaphyr auch schon ganz in einen fetten Melaphyr-Thon umgeändert, so findet man doch immer noch in letzterem trübe und glanzlos gewordene Orthoklas Krystalle.

Wenn es auch keinem Zweifel unterliegt, dafs die in dem durch Verwitterung des daselbst noch ringsum umstehenden Melaphyrs von Tanhof bei Zwickau gebildeten fetten Thone zahlreich inneliegenden, schon sehr veränderten Orthoklase dem Melaphyr ursprünglich zugehörten, so läfst sich nicht dasselbe annehmen von den Sanidin-Krystallen, welche ich in dergleichen anstehenden [1]) Thonen sowohl von *Tanhof*, als auch am *Buschberge bei Zwickau* antraf.

Diese ziemlich kleinen, höchstens bis zu 1,5$^{mm}$ langen Sanidin-Krystalle sind häufig ringsum ausgebildet, ihre Flächen sind gewöhnlich etwas rauh und mit einem zweiten Ueberzuge des sie umgebenden Thones bedeckt; im Innern sind sie vollkommen wasserhell, zeigen nie Zerklüftungen und besitzen einen lebhaften Glasglanz, den man besonders auf den leicht zu erhaltenden Spaltungsflächen beobachten kann.

Da die frischen Melaphyre, aus den die betreffenden anstehenden Thone entstanden sind, Sanidin als Gemengtheil nicht enthalten, so ist man gezwungen, anzunehmen, dafs die beschriebenen, namentlich zu Tanhof bei Zwickau recht häufig angetroffenen, immer einfachen Sanidin Krystalle sich nicht in Folge der Gesteinsverwitterung im Melaphyrthone gebildet haben.

Die umgebenden Thone hemmten etwas die völlig freie Entwickelung der sich bildenden Sanidin-Krystalle: daher ihre meist rauhe Oberfläche und die auf dieser häufig beobachteten Eindrücke.

1) Jenzsch, die Verbreitung des Melaphyr- und Sanidinquarzporphyrs von Zwickau. Berlin (W. Hertz) 1858, S. 51.

In ihrer Begleitung finden sich stets kleine schwarze, lebhaft glänzende Glimmerblättchen, welche ebenfalls dem *frischen* Melaphyre *ganz fremd* sind, und deren Bildung erst in der Gesteinsverwitterung ihren Grund hat.

Diefs ein neuer Beweis, dafs Feldspathbildung unter sehr verschiedenen Bedingungen erfolgen kann; hier sogar, wie es den Anschein hat, bei gewöhnlicher Temperatur und auf nassem Wege in Folge von Gesteinsverwitterung.

---

## XI. *Das Trevelyan-Instrument bewegt durch den galvanischen Strom; von W. Rollmann in Strahlsund.*

Unter den interessanten Bewegungserscheinungen innerhalb des Schliefsungsbogens der galvanischen Kette, welche Hr. A. Paalzow in diesen Annal. Bd. 104, S. 413 bespricht, ist eine, die ich früher unter etwas anderer Form schon beobachtete und von der sich eine Notiz im Jahresberichte des naturwissenschaftlichen Vereins zu Halle vom Jahre 1850 findet. Jch meine die wiegende Bewegung eines Kohlenhalbringes, der, auf einem dünnen Platinbleche ruhend zum Leiter des Stromes gemacht wird. Hr. Paalzow erklärt vollständig den Hergang der Sache; es läfst sich derselbe jedoch auch, wie mir scheint, in aller Kürze so deuten, dafs man sagt: *Der Apparat ist ein Trevelyan-Instrument, dem die Wärme, welche auf bekannte Weise seine zitternde Bewegung erhält, durch den galvanischen Strom zugeführt wird.*

Zum Träger und Wieger lassen sich gewifs alle Körper gebrauchen, welche die Elektricität gut leiten, vorausgesetzt, dafs man ihnen, besonders an den Berührungspunkten, eine passende Form giebt. Als Beispiel führe ich nur an, dafs ich früher ein Instrument im Schwingen erhielt aus

Kupfer und Kupfer, und ein zweites aus Messing (Wieger) und Eisen (Träger). Jetzt habe ich einige neue Versuchsreihen gemacht mit drei verschiedenen Wiegern, nämlich aus Messing, Stahl und Gaskohle und dieselben in dauernden Schwingungen erhalten auf folgenden Trägern:

| | | |
|---|---|---|
| Gold | Neusilber | Blei |
| Platin | Eisen | Antimon |
| Silber | Stahl | Wismuth |
| Kupfer | Zink | Aluminium |
| Messing | Kadmium | Gaskohle |
| Nickel | Zinn | |

Was die Wieger betrifft, so war der Messing-Wieger von gewöhnlicher Form, unten convex und oben concav. Der zweite war ein Stück Gufsstahl von quadratischem Querschnitte, 4" lang und $\frac{1}{2}$" breit. Der dritte war ein roh zugerichtetes prismatisches Stück Gaskohle von ungefähr 6" Länge und 1 und $1\frac{1}{2}$ Breite und Dicke. Alle drei waren mit Stielen versehen. Die Träger wurden wegen der Form der Wieger zu Spitzen ausgearbeitet und in den Schraubstock gespannt, wie das schon Seebeck und Tyndall gethan. Der Stiel des Wiegers ruhte auf einer zweiten passenden Unterlage und an sein Ende war ein Draht gelöthet, welcher in Quecksilber tauchte, so dafs der Strom jetzt leicht durch Wieger und Träger geleitet werden konnte. Als Elektricitäts-Quelle diente in allen Fällen *ein* Zink-Eisen Element. Die Schwingungen wurden in den meisten Fällen sehr leicht erhalten. Oft geschahen sie so langsam, dafs sie sich bequem zählen liefsen: oft folgten sie aber auch einander so rasch, dafs sie zu mehr oder minder hohen Tönen verschmolzen. Die Schnelligkeit der Schwingungen ist, wie mir scheint, hauptsächlich abhängig von der Entfernung der Trägerspitzen, vom Gewichte, der Form und der Lage des Schwerpunktes des Wiegers und endlich von der Erwärmung und Ausdehnung der Berührungsstellen. Die meist langsamen Schwingungen des Kohlenwiegers scheinen in der bedeutenden Höhe des Schwerpunktes über dem Unterstützungspunkte ihren Grund zu haben. An den

beiden Berührungsstellen zwischen Träger und Wieger erscheinen während des Tönens oder Schwingens keine Funken, da die Berührung dort ja nicht unterbrochen wird. Ein kleiner Funke kann sich zwar dem Auge leicht entziehen, aber der blanke Messingwieger zeigte nie eine Spur von Oxydation. Auch das Galvanometer bewies dasselbe; denn als mittelst Abzweigung ein Theil des Stromes durch dasselbe geleitet wurde, so ging die Nadel kaum merklich zurück, wenn der vorher ruhende Wieger durch leises Anschlagen zum Schwingen gebracht wurde. Die durch diesen Rückgang angezeigte geringe Schwächung des Stromes erklärt sich aber durch die Vermehrung des Leitungswiderstandes, da beim Tönen der Wieger meist auf einer Spitze schwebt, und nur wenn er auf die andere Seite fällt, momentan auf beiden Spitzen ruht. Dafs bei Hrn. Paalzow's Apparate sich an der Berührungsstelle zwischen Träger und Wieger Funken zeigten, mag einerseits von dem stärkeren Strome (Hr. P. gebrauchte 4 Platinelemente), andererseits aber von dem leichteren Kohlenstücke herrühren, denn die Berührung kann auch dort wohl nie völlig unterbrochen gewesen seyn.

Es ist denkbar, dafs auch dann noch beim Trevelyan-Instrumente dauernde Schwingungen stattfinden können, wenn von den beiden Spitzen, welche den Wieger tragen, nur die eine bei eintretender Berührung erhitzt und ausgedehnt wird, während die andere unverändert bleibt. Die Hebung des Wiegers erfolgt dann nur einseitig, und die Kraft, welche die Bewegung unterhält, ist auf die Hälfte geschwunden. Man würde die Möglichkeit solcher Schwingungen durch Wärme mit einem Instrumente prüfen können, dessen Wieger der Länge nach getheilt ist, so dafs man vor dem Zusammensetzen nur die eine Hälfte erhitzen könnte. A. Seebeck gebrauchte ein solches Instrument, um zu zeigen, dafs die leitende Verbindung zwischen den Berührungspunkten nicht erforderlich sey. Der galvanische Strom läfst ohne eine solche Vorrichtung die Prüfung des Gesagten leicht zu. Isolirt man nämlich die beiden Spitzen

des Trägers gegeneinander, und leitet den Strom dann vom Wieger aus nur durch eine derselben, so ist die Forderung erfüllt. Ich habe dauernde Schwingungen dieser Art ziemlich leicht erhalten mit dem Kohlen-Wieger auf Platin und Eisen. Schwieriger gelang es mit dem Messing-Wieger auf Platin und ich erhielt sie nicht mit dem Stahl-Wieger auf Platin. Andere Combinationen habe ich nicht versucht. Bei dieser Anordnung des Versuchs wird der galvanische Strom natürlich abwechselnd unterbrochen und hergestellt; es zeigen sich an der betreffenden Berührungsstelle stets Funken und es wird dieselbe oxydirt. Darin liegt auch der Grund, weshalb die Schwingungen bei den wenigsten Metallen dauernd seyn können. Auch der Messing-Wieger kam nach einiger Zeit auf den Platinspitzen zur Ruhe, da dann die Oxydschicht zu dick wurde um noch gut zu leiten. Man erleichtert das Eintreten dieser Schwingungen, wenn man den Wieger so zur Seite rückt, dafs sein Schwerpunkt fast über der Trägerspitze liegt, durch welche der Strom nicht geht.

November 1858.

---

## XII. *Ueber den Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften und den Structurverhältnissen bei verschiedenen Holzarten; von Prof. Knoblauch.*

(Ein Vortrag in der naturforschenden Gesellschaft zu Halle; aus den Sitzungsberichten dieser Gesellschaft mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Der Vortragende war davon ausgegangen, die Unterschiede aufzusuchen, welche die *Wärmeleitung* der verschiedenen Hölzer darbietet, je nachdem sie parallel oder rechtwinklig gegen die Fasern stattfindet. Zu dem Ende hatte er die zu untersuchenden, in Platten geschnittenen Hölzer

senkrecht auf ihre Ebene durchbohrt und, nachdem sie mit einer möglichst gleichmäfsigen Stearinschicht überzogen waren, von der Durchbohrungsstelle aus mittelst eines an die runde Oeffnung genau anschliefsenden (und überdiefs während des Experiments darin beständig gedrehten) heifsen Drahtes erwärmt. Auf solche Weise war die Stearinschicht um die Oeffnung geschmolzen, jedoch (wie sich vorhersehen liefs) nicht in concentrischen Kreisen, sondern in elliptischen Zonen, deren Längsaxen mit der jedesmaligen Faserrichtung zusammenfielen. Der unmittelbare Augenschein läfst schon die grofsen Unterschiede erkennen, welche die verschiedenen Hölzer (deren etwa 80 untersucht wurden) bei dieser Gelegenheit darbieten. Bei den einen sind die Ellipsen ziemlich rundlich, bei anderen schon länger gestreckt, bei noch anderen ist die Längsausdehnung der Ellipsen so bedeutend, dafs sie die Queraxe fast um das Doppelte übertrifft. Nach dieser Ellipsenform, welche der graphische Ausdruck der Wärmeleitungsfähigkeit je nach den verschiedenen extremen Richtungen im Holze ist, liefsen sich vier Gruppen von Hölzern mit Sicherheit unterscheiden. Bei der ersten ist das Verhältnifs der kurzen und der langen Axe der Ellipse durchschnittlich wie 1 : 1,25. Es gehören dahin: Acacie, Buchsbaum, Cypresse, Königsholz u. s. w. In der zweiten, bei Weitem zahlreichsten Gruppe, zu welcher Flieder, Nufsbaum, Ebenholz, Apfelbaum, mehrere Farbehölzer u. s. w. zu rechnen sind, beträgt jenes Verhältnifs im Mittel 1 : 1,45. Bei der dritten Gruppe, welcher Aprikosenholz, sibirischer Erbsenbaum, Fernambuc, Gelbholz von Puerto Cabello u. a. angehören, ist das Axenverhältnifs wie 1 : 1,60; in der vierten etwa 1 : 1,80, wie beim Lindenholz, Tamarinde, Eisenholz, Pappel, Savanilla-Gelbholz u. s. w. *Die bei allen Hölzern längs der Faserrichtung im Maximo vorhandene Leitungsfähigkeit übertrifft also die rechtwinklig dagegen stattfindende nach der Natur des Holzes in sehr ungleicher Weise*: in der ersten Gruppe so wenig, dafs die Wärme in gleicher Zeit nur ein Viertel Weges mehr in der Faserrichtung als senkrecht darauf zu-

rücklegt; in der letzten Gruppe so viel, dafs die von der Wärme in jener Richtung durchlaufene Strecke etwa das Doppelte von der in dieser beträgt.

Um entsprechend die *Schallverhältnisse* untersuchen zu können, wurden von den betreffenden Hölzern Stäbe und zwar von jedem derselben zwei angefertigt, deren einer der Faserrichtung parallel (als sog. Langholz), der andere quer dagegen (als sog. Hirnholz) geschnitten war. Werden diese Stäbe (470 Millim. lang, 20 Millim. breit und 8 Millim. dick), frei gehalten, mit einem Klöppel angeschlagen, so giebt jedesmal die Langleiste einen klangreicheren Ton als die zugehörige Hirnleiste; doch ist unverkennbar der Klangunterschied zwischen den Tönen der Lang- und Hirnleiste eines und desselben Holzes (z. B. des Buchsbaumes) inner halb der ersten oben bezeichneten Gruppe geringer als der beim Lang- und Hirnstabe irgend einer Holzart der zweiten Gruppe; dieser wieder geringer als der betreffende Klangunterschied zwischen den Tönen zusammen gehöriger Leisten der dritten Gruppe und der letztere wird wieder von dem in der vierten Gruppe (z. B. dem Klangunterschiede einer Lang- und Hirnleiste von Pappelholz) übertroffen. *Die Vollkommenheit des Klanges transversaler Schwingungen, welche bei allen Holzarten am gröfsten ist, wenn ihre Fasern in Schwingungen versetzt werden, überwiegt also die bei andern Vibrationen derselben Hölzer, z. B. wenn sie rechtwinklig gegen die Fasern geschnitten sind, beobachtete nach der Natur des Holzes in sehr ungleicher Weise*: bei der ersten Gruppe von Hölzern so wenig, dafs die Klänge der Lang- und Hirnleiste denen zweier angeschlagener, wenig verschiedener Steinmassen vergleichbar sind; bei der letzten Gruppe so viel, dafs der Klang der Langleiste an den eines tönenden Metalls, der stumpfe Ton der Hirnleiste aber an den einer angeschlagenen Pappe erinnert. *Die aus dem Gesichtspunkte der Wärmeleitung aufgestellte Sonderung der untersuchten Hölzer wird durch ihr akustisches Verhalten bestätigt.*

Als Anhalt für die *Structurverhältnisse* der verschiede-

nen Hölzer konnte der Grad der Biegung dienen, welchen die bei der vorigen Versuchsreihe benutzten Stäbe zeigen, wenn sie, an beiden Enden unterstützt, in der Mitte auf gleiche Weise belastet werden. Denn je fester der innere Zusammenhang ihrer Theile ist, um so mehr Widerstand werden sie einer Krümmung entgegenstellen, während sie, je lockerer ihr Gefüge, jener um so leichter nachgeben werden. Als Maafs der Krümmung wurde der »Pfeil« des Bogens angenommen, welchen die ursprünglich geradlinigen Stäbe bei der Belastung bildeten. Ihn zu bestimmen, diente ein Fühlhebel, welcher die zu messende Gröfse an einer ausgedehnteren Scale und darum mit um so gröfserer Genauigkeit ablesen liefs. Die Einheit dieses Maafses war gleichgültig, da es sich bei dem anzustellenden Vergleich nur um Verhältnifszahlen handelte. Wenn zwar, wie zu vermuthen, in allen Fällen die Langleiste weniger biegsam war als die aus dem nämlichen Stamm geschnittene Hirnleiste, so machte sich doch in den verschiedenen Gruppen ein wesentlicher Unterschied bemerkbar. Dieser läfst sich am besten übersehen, wenn man das Verhältnifs zwischen dem Pfeil der Krümmung des Langholzes und dem der Krümmung des Hirnholzes berechnet, d. h. für eine stets gleiche Belastung der Hölzer (z. B. von 100 Grm.) die Angabe des Fühlhebels beim Langholz in die beim Hirnholz beobachtete dividirt. Dieses Verhältnifs (in der folgenden Tabelle als »Biegungsverhältnifs« bezeichnet) beträgt im Mittel für die erste Gruppe der Hölzer 1 : 5; für die zweite 1 : 8; für die dritte 1 : 9,5; für die vierte 1 : 14. Die Scheidung der Gruppen [1]) bleibt also auch in dieser Hinsicht bestehen. *Der Unterschied in der Structur der Hölzer je nach verschiedenen Richtungen in denselben ist also in denjenigen Holzarten am geringsten, welche in Bezug auf Wärmevertheilung und Klangverhältnisse die gering-*

1) Die bei der Mannigfaltigkeit, welche die Natur selbst innerhalb einer und derselben Holzart sich gestattet, natürlich nicht in zu enge Gränzen eingeschlossen werden konnten und auch ohne eine weitere Gliederung in sich nicht zuliefsen.





*sten Unterschiede in Betreff derselben Richtungen darbieten, und mit ihm zugleich wachsen auch diese.*

*Es ist also ein bestimmter Zusammenhang zwischen den gedachten verschiedenen Erscheinungen an den Hölzern nachweisbar und zwar in dem Grade, dafs die Kenntnifs einer derselben, z. B. der mechanischen oder Cohäsions-Zustände, ausreicht, um andere, wie Wärme- und Klangverhältnisse, daraus abzuleiten.*

So hatten, um nur ein Beispiel dieser Art anzuführen, besondere Versuche ergeben, dafs auch bei versteinertem Holze ein Unterschied der Structur parallel und rechtwinklig gegen die Faserrichtung sich erhalten habe, und in der That war auch die Wärmecurve noch eine mit der langen Axe den Fasern gleichgerichtete Ellipse. Wie aber jener Unterschied des mechanischen Gefüges in dem verkieselten Exemplar sich gegen den im lebenden Holze bedeutend vermindert hatte, so zeigte sich auch das Axenverhältnifs der Ellipse von etwa 1 : 1,80 bei der lebenden Conifere auf 1 : 1,12 bei der verkieselten reducirt.

Die nachfolgende Tabelle enthält die Namen der untersuchten Holzarten nach den besprochenen Gruppen geordnet.

I. Gruppe.

Verhältnifs der Axen der Wärme-Ellipse 1 : 1,25.
Mittleres Biegungsverhältnifs 1 : 5,0.

| | |
|---|---|
| Acacie. | Königsholz. |
| Buchsbaum. | Satin. |
| Pockholz. | Salisburia (Gingko). |
| Cypresse. | |

II. Gruppe.

Verhältnifs der Axen der Wärme-Ellipse 1 : 1,45
Mittleres Biegungsverhältnifs 1 : 8,0.

| | |
|---|---|
| Flieder. | Gymnocladus canadensis. |
| Hollunder. | Nufsbaum. |
| Weifsdorn. | Buche (2 Expl.: weifs u. roth). |
| Lebensbaum. | Platane. |
| St. Lucienholz. | Rüster (Ulme). |

| | |
|---|---|
| Eiche (2 Exemplare). | Anghica. |
| Esche. | Gateado. |
| Ahorn. | Camagon. |
| Amerikanischer Ahorn. | Apfelbaum. |
| Ceder vom Libanon. | Birnbaum. |
| Australische Ceder. | Kirschbaum. |
| Mahagoni. | Pflaumbaum. |
| Polixander (Jacaranda) (2 Ex.). | Sandel-Rothholz. |
| Ebenholz. | Caliatur " |
| Palme. | Costarica " |
| Rosenholz. | Bimas Sappan. |
| Schlangenholz. | Cuba-Gelbholz. |
| Zebraholz. | Viset " |
| Amarant. | Campeche-Blauholz. |
| Setten. | Tabasco " |
| Coromandel-Holz. | Domingo " |

### III. Gruppe.

Verhältnifs der Axen der Wärme-Ellipse 1 : 1,60.
Mittleres Biegungsverhältnifs 1 : 9,5.

| | |
|---|---|
| Aprikose. | Fernambuc-Rothholz. |
| Pimpernufs. | Japan " |
| Sibirischer Erbsenbaum. | Puerto Cabello-Gelbholz. |

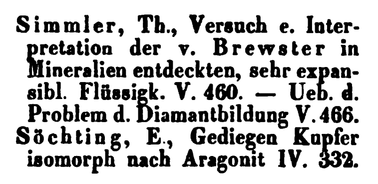
### IV. Gruppe.

Verhältnifs der Axen der Wärme-Ellipse 1 : 1,80.
Mittleres Biegungsverhältnifs 1 : 14,0.

| | |
|---|---|
| Weide (2 Exemplare). | Weymouthskiefer. |
| Kastanie (3 Exemplare). | Magnolia. |
| Linde. | Eisenholz. |
| Erle (Else). | Tamarinde. |
| Birke. | Palmassu. |
| Pappel (3 Exemplare). | Kistenholz. |
| Espe. | Zuckerkistenholz. |
| Fichte. | Savanilla-Gelbholz. |
| Kiefer. | |

# Namenregister zum Jahrgang 1858.

(Die Bände 103, 104, 105 sind durch III, IV, V bezeichnet.)







T.



U.



W.



Z.

## Berichtigungen.

### Zum Aufsatz von H. Dauber Bd. CIII.

S. 107 Z. 2 v. u. statt: einer lies: eines
S. 110 Z. 7 v. o. statt: noch lies: auch
S. 111 Z. 1 v. o. statt: Einzelheiten lies: Einzelwerthen
S. 112 Z. 8 v. o. statt: $\beta = 86^\circ 45' 58'',2$ lies: $\beta = 85^\circ 45' 58'',2$
S. 113 Z. 18 v. o. (rechts) statt: $\bar{6}9$ 14 20 lies: $\bar{6}9$ 15 20
S. 114 Z. 3 v. o. statt: sind vielmehr lies: vielmehr
» Z. 9 v. o. statt: dem Krystallisationsprocesse lies: den Krystallisationsprocefs
S. 115 Z. 5 v. o. statt: Temperaturen lies: Temperatur
» Z. 12 v. o. statt: von zehn lies: die Resultate von zehn
S. 116 Z. 2 v. u. statt: K. K. Reichsanstalt lies: K. K. geol. Reichsanstalt
» Z. 3 v. u. statt: der Jahrb. lies: das Jahrb.
S. 121 Z. 13 v. o. statt: 53 21 lies: 53 51
» Z. 3 v. u. statt: $m'''$ lies: $m''$
S. 122 Z. 16 v. o. statt: $ac = 80^\circ 51' 0'',0$ lies: $ac = 89^\circ 51' 0'',0$
» Z. 13 v. u. statt: wozu die lies: wozu ihre
» Z. 5 v. u. statt: dieser Resultate lies: dieses Resultats
S. 127 Z. 16 v. u. statt: 50 50 14 lies: 50 55 14
» Z. 2 v. u. statt: 0,5410 lies: 5,5410
S. 128 Z. 3 v. o. statt: 6,5891 lies: 5,5891
» Z. 5 v. o. statt: 22 52 51 lies: 22 52 21
» Z. 12 v. u. statt: $\psi'' \gamma''$ lies: $\varphi'' \gamma''$
S. 129 Z. 3 v. o. statt: 52 21 9 lies: 53 21 9
S. 130 Z. 4 v. o. statt: $T.6.td'$ lies: $T.7.td'$
S. 131 Z. 17 v. u. statt: $K_2 - k_1$ lies: $K_1 - k_1$
» Z. 16 v. u. statt: $K_2 - k_1$ lies: $K_2 - k_2$
» Z. 1 v. u. statt: verkürzen lies: verbürgen

Nach Zeile 14 von oben auf Seite 126 ist einzuschalten: Taf. 8.
» » 13 » » » » 130 » » Taf. 9.





## Zum Aufsatz von F. Eisenlohr Bd. CIV.

S. 343 Z. 13 v. o. statt: erfolgt lies: erfolgen
» Z. 16 v. o. statt: steht lies: stehen
S. 346 Z. 12 v. u. statt: zu der letzteren lies: zu letzteren
S. 349 Z. 10 v. u. statt: $\zeta$, $\xi_1$, $\xi'$ lies: $\zeta$, $\zeta_1$, $\zeta'$
S. 351 Z. 11 v. u. statt: $\frac{b\sqrt{-1}}{b}$ lies: $\frac{b\sqrt{-1}}{a}$
S. 354 Z. 14 v. u. setze «oder dafs» nach «Progression wächst»
S. 355 Z. 6 v. o. statt: $\lambda_{\prime\prime}^2$ und $\lambda''^2$ lies: $l_{\prime\prime}^2$ und $l''^2$
S. 360 Z. 8 v. o. statt: Ausspruch lies: Anspruch
» Z. 13 v. u. statt: dichteren lies: dichten
S. 364 Z. 10 v. o. statt: $\alpha$ lies: $\alpha'$
» Z. 4 v. u. statt: senkrecht zur lies: in der
S 371 letzte Zeile statt: $\frac{l}{\sqrt{-1}}$ und $\frac{e}{\vartheta\cos\alpha}$ lies: $\frac{1}{\sqrt{-1}}$ und $\frac{c}{\vartheta\cos\alpha}$
S. 372 Z. 15 v. o. statt: $\frac{J^2}{I}$ lies: $\frac{J^2}{I^2}$

## Zum Aufsatz von Paalzow Bd. CIV.

S. 420 Z. 9 v. u. statt: oxydirend lies: desoxydirend

## Zum Aufsatz von F. Schaffgotsch Bd. CIV.

S. 482 Z. 15 v. u. statt: erden- lies: erde-
S. 483 Z. 13 v. u. statt: aber lies: eben
» Z. 4 v. u. statt: + lies: =
S. 485 Z 3 v. o. statt: 229 lies: 227
» Z. 14 v. u. statt: jenem lies: jenen
» Z. 13 v. u statt: diesem lies: diesen
S. 487 Z. 15 v. u. statt: dampfte Talkerde lies: dampft. Talkerde
Aufserdem überall Reagens statt Reagenz, und Proc. überall zu streichen.

## Zum Aufsatz von Gerling Bd. CV.

S. 176 Z. 2 v. o. statt: und jede lies: jede
S. 178 Z. 8 v. u. statt: sin $w$ — lies: sin $w$ +
S. 179 Z. 10 v. o. statt: der lies: den
» Z. 1 und 2 v. u. statt: $(\frac{1}{2}x + 45^0)$ lies: $(x + 45^0)$

S. 199 Z. 19 v. o. statt: — y z lies: — y z . r

S. 200 Z. 2 v. o. statt: $\frac{dz}{ydz}$ lies: $\frac{dx}{ydz}$

» Z. 7 v. u. statt: den lies: dem

S. 201 Z. 3 v. o. statt: längen lies: bergen

» Z. 16 v. o. statt: annimmt lies: einnimmt

S. 204 Z. 17 v. o. statt: über lies: von dem über

S. 210 Z. 12 v. o. statt: des Dreiecks lies: der Dreiecke

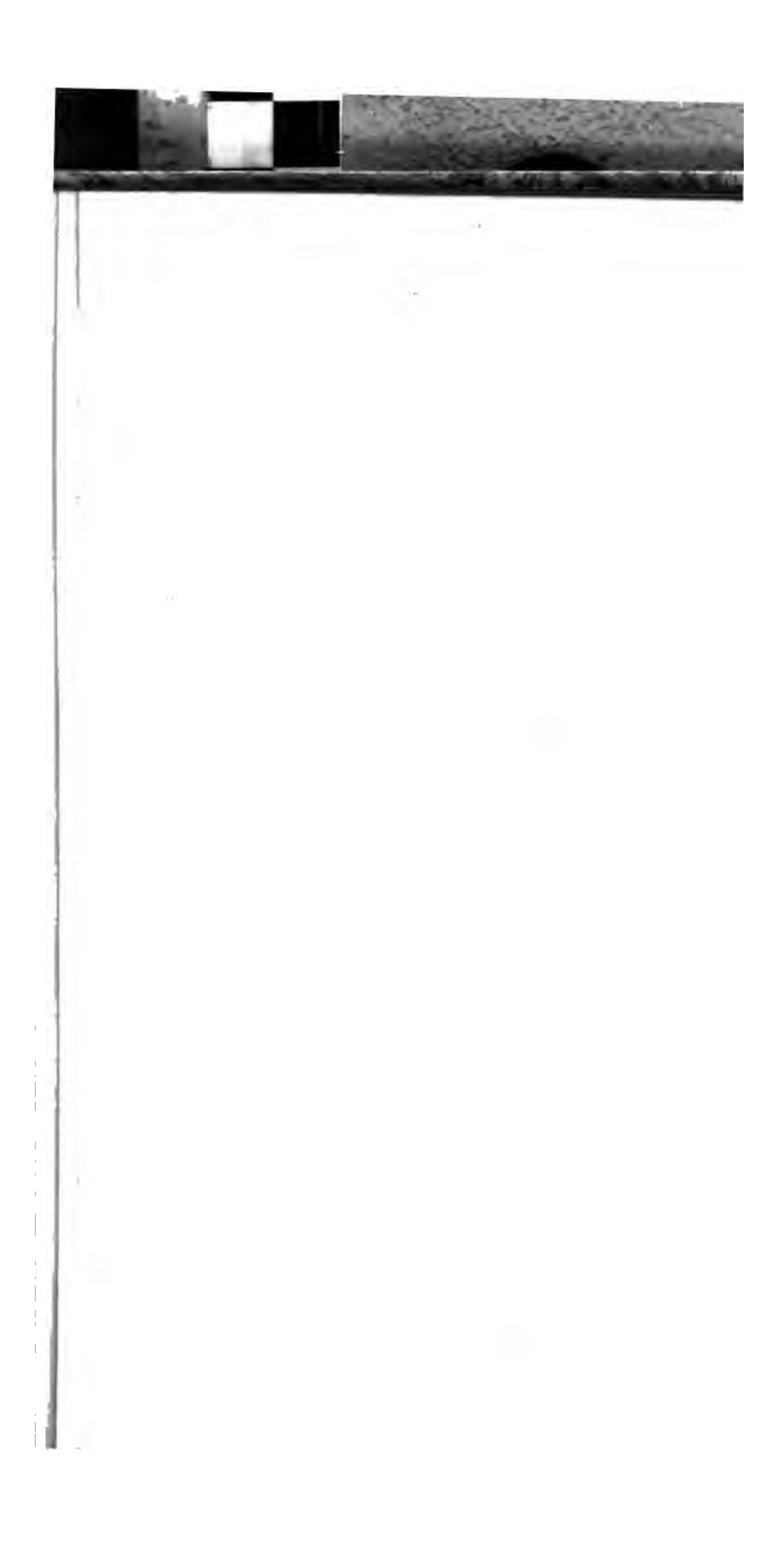
---

## Sprachliche Bemerkung.

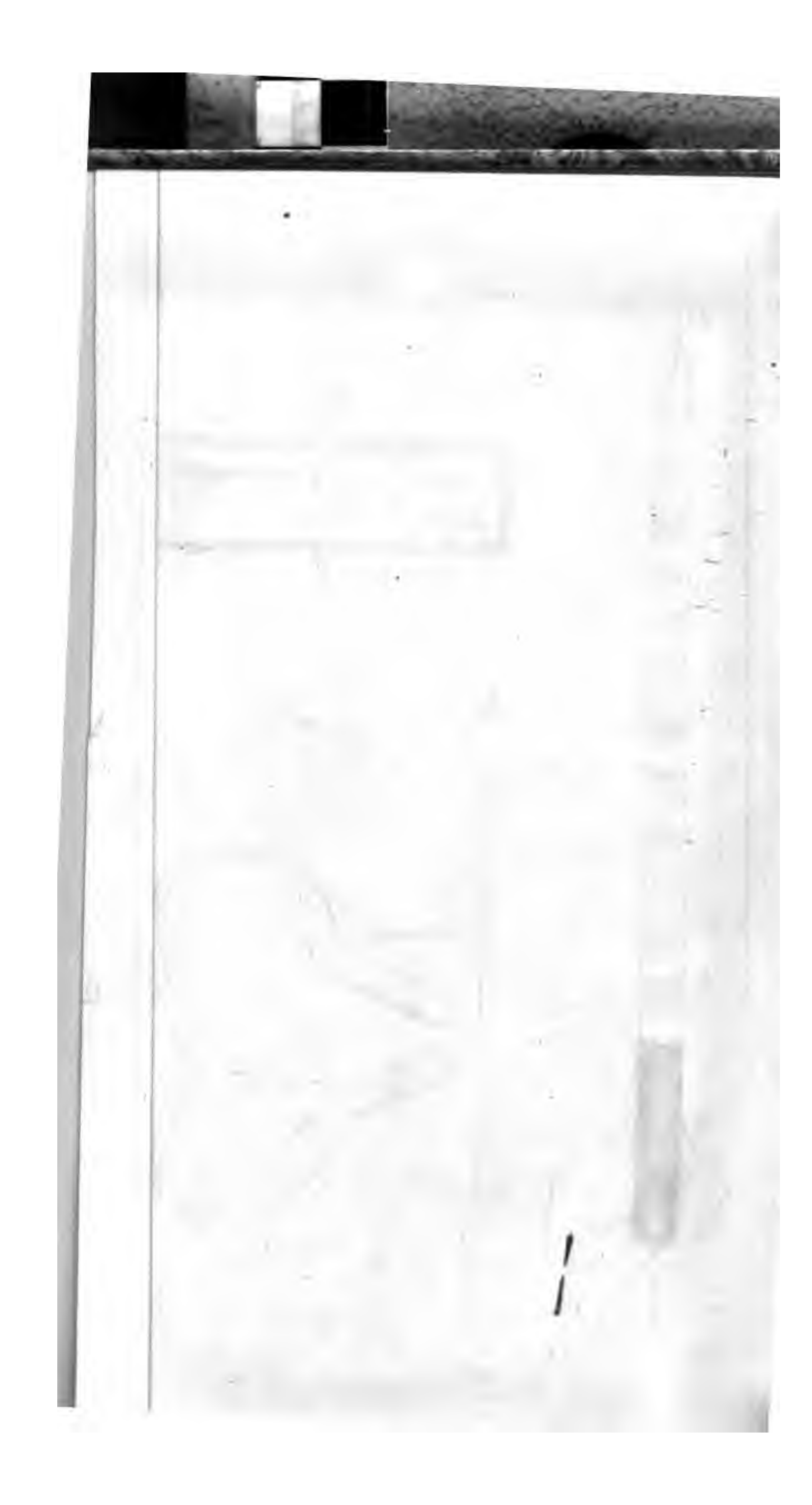
Ueber die Declination des Worts *Magnet* herrscht unter den Ph
einige Unklarheit:

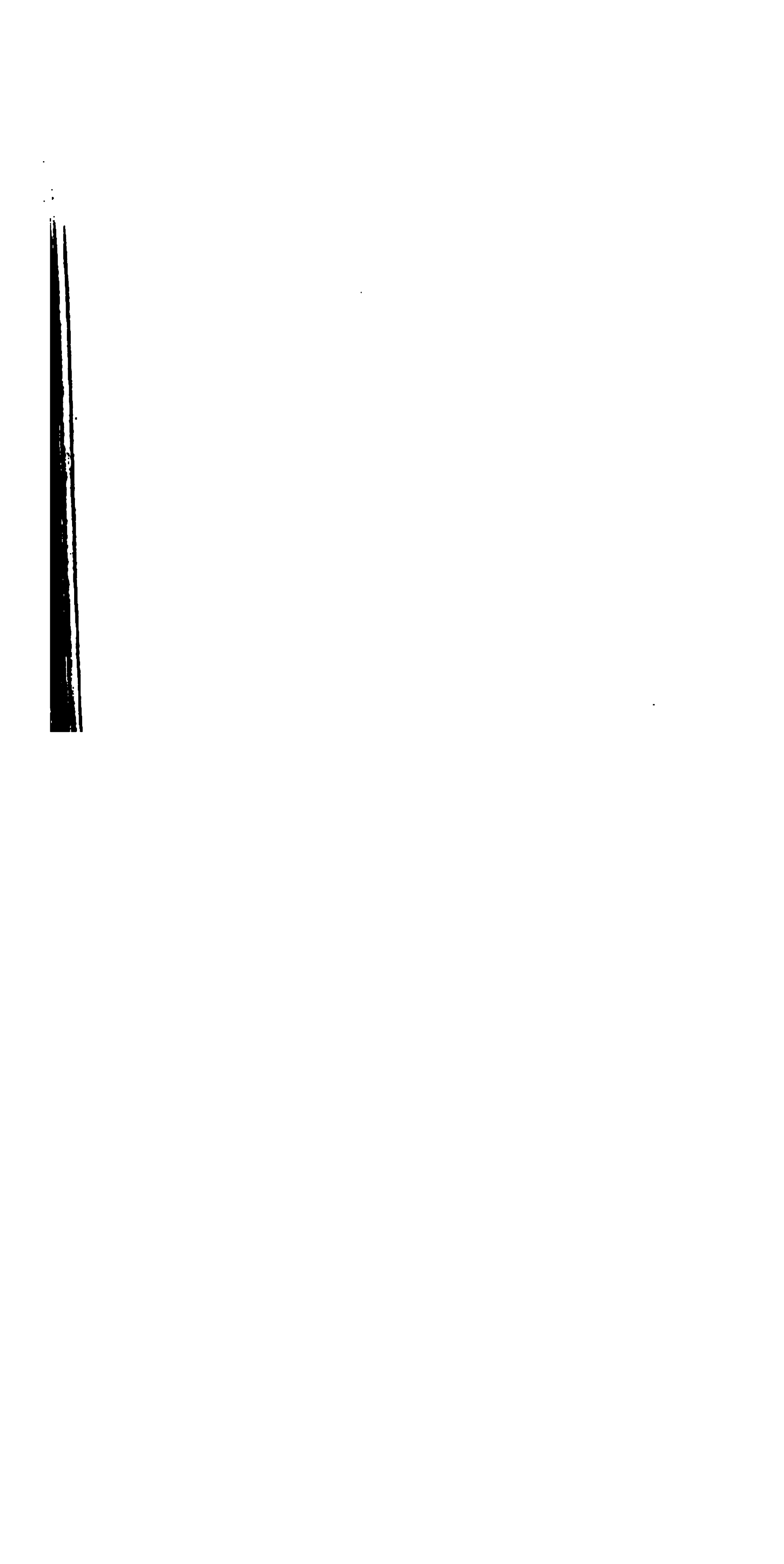
| Die meisten decliniren: | Andere dagegen: |
|---|---|
| *Der Magnet* | *Der Magnet* |
| *Des Magneten* | *Des Magnets* |
| *Dem Magneten* | *Dem Magnete* |
| *Den Magneten* | *Den Magnet* |

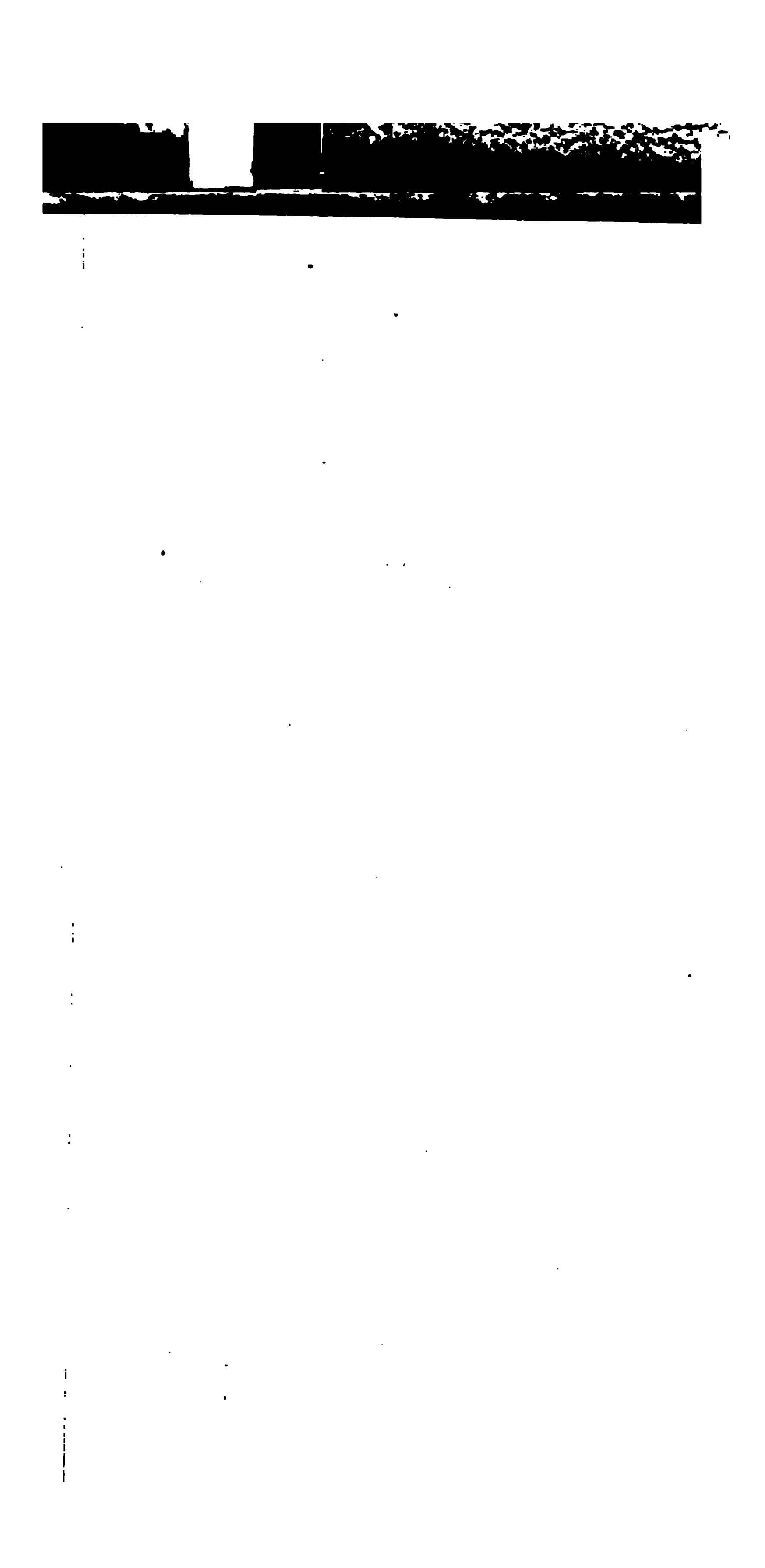
Was ist richtig? Das hängt lediglich davon ab, ob man im No
Pluralis zu sagen habe: *Die Magneten* oder *die Magnete*. Darüb
aber kein Zweifel obwalten. Jedermann sagt: *die Magnete*. Und



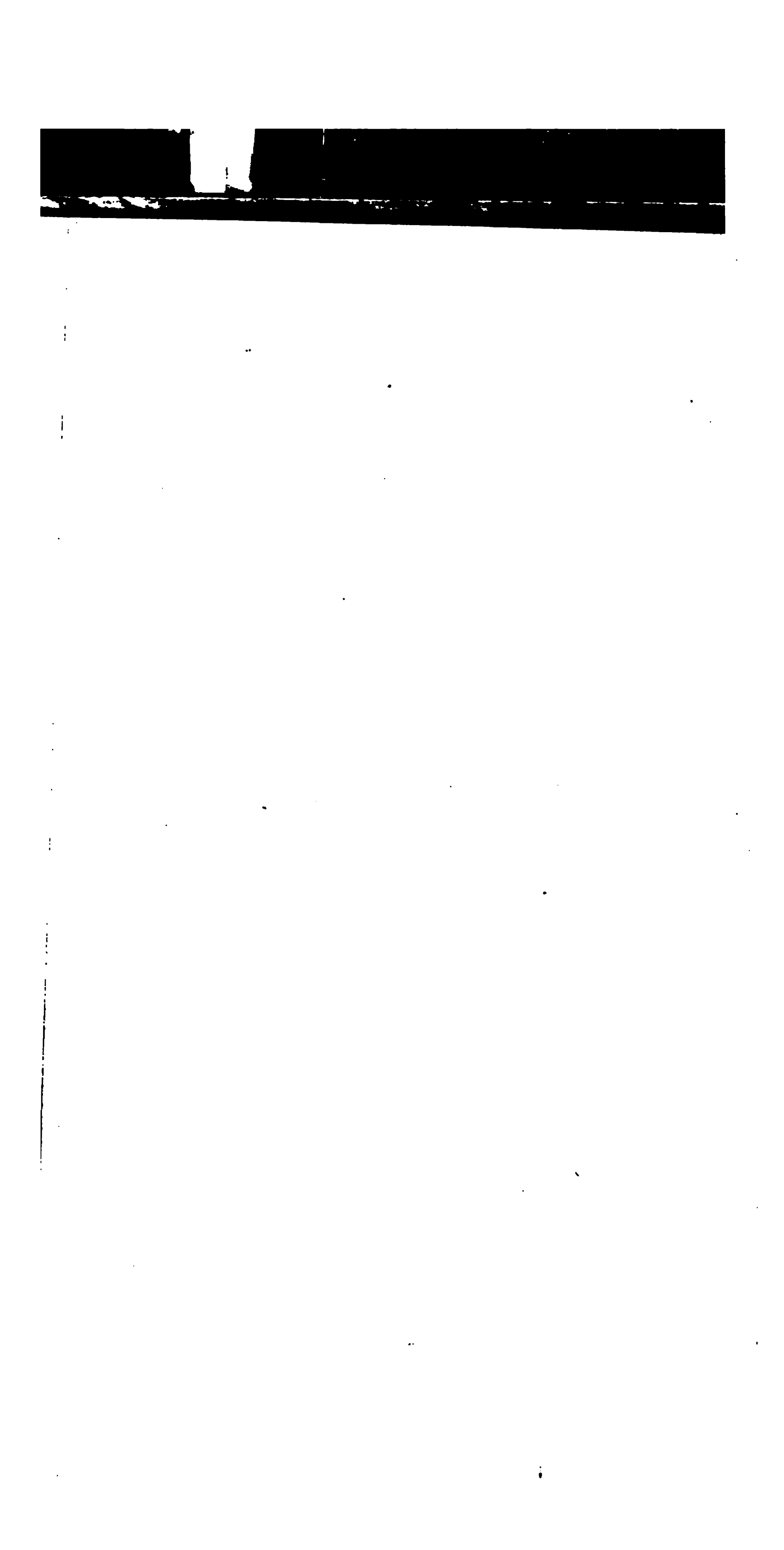




















PHYSICS